

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

ZUR VERWITTERUNG UND KONSERVIERUNG KRISTALLINEN MARMORS

Untersuchungen zu physiko-mechanischen Gesteinskennwerten,
zur Oberflächenchemie von Calcit und zur Anpassung und
Überprüfung von Gesteinsschutzmitteln



von
Stefan Simon
aus
Schweinfurt

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13(3 bzw. 4) der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Hanns-Peter Boehm betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 15. Mai 2001

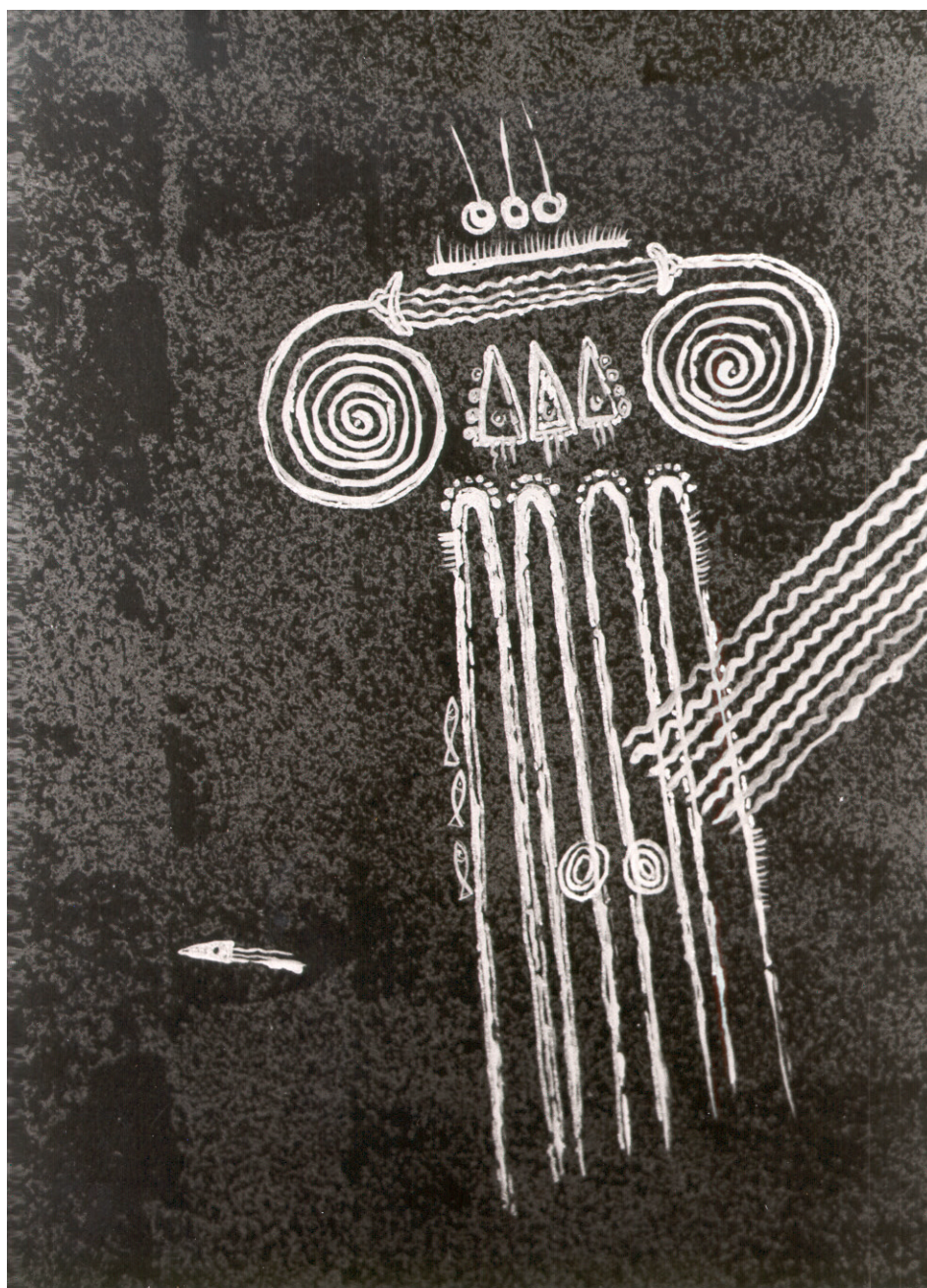
Dissertation eingereicht am 15.05.2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Boehm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Snethlage

Tag der mündlichen Prüfung: 31.05.2001

Beacie, Markowi i Mikołajowi



Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner selbständigen Tätigkeit in meinem Gutachterbüro KDC Konservierung und Denkmalpflege Consulting.

Großen Dank schulde ich Prof. Dr. Hanns-Peter Boehm für die Übernahme der Betreuung am Institut für Anorganische Chemie der Universität München und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit über Jahre hinweg. Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. Rolf Snethlage danke ich für die Themenstellung, die fachliche Förderung, für die immer wieder gewährte Unterstützung und die beste Vorbereitung auf meine selbständige Tätigkeit als Konservierungswissenschaftler.

Die Forschungsarbeiten wurden in den ersten Jahren durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (Förderkennzeichen BAU 5015 J, 5016 HO). Der Abschluss der Forschungen wurde durch das Umwelt- und Klimaprogramm der europäischen Kommission gefördert (HERMES Vertrag: ENV4-CT98-0704).

Die Untersuchungen im Euromarble-Expositionsprogramm wurden durchgeführt unter der tatkräftigen Mithilfe von:

E. Antonova, E. Bernabé, I. Giunta, Ch. Gruber, H.-E. Hansson, S. Holmgren, L. Kennerstedt, L. Krage, C. Krutzsch, A.-M. Lind, R. Lövfendahl, M. Mach, R. Mangio, A. Michailov, R. Müller, E. Österlund, B. Sizov, P. Striebel, C. Urzì, J.-M. Vallet, V. Vergès-Belmin, C. Vogt, J. Weber, M. Willimzig, U. Wollenzien und M. Zagari

Besonderer Dank gebührt:

den Mitarbeitern des Zentrallabors des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege für Jahre der offenen Türen und der freundschaftlichen Zusammenarbeit, insbesondere Martin Mach für die Geduld in der Zeit des geteilten Tisches, Christian Gruber, Vojislav Tucić und Edith Woznik für die kompetente Assistenz bei zahlreichen analytischen Problemen, sowie Mathias Kocher für die gute Zusammenarbeit in KDC und im EU-Vorhaben HERMES.

Wolfram Köhler für die Hinführung zur Ultraschallmesstechnik, Vincent Barbin für die Kathodolumineszenzuntersuchungen, Bernd Wrackmeyer für die ²⁹Si-NMR-Messungen, Malvina Orkoula für die Versuche zur Auflösungskinetik, Ingo Rogner und Werner Jansen für die Hilfe mit Hard- und Software, Alexandra van Aaken für die Ultraschallkartierungen, die unersetzliche Hilfe bei der Endredaktion und für die Durchsicht des Manuskripts.

Cristina Thieme und Prof. Erwin Emmerling für eine schöne und lehrreiche Zeit am jungen Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft der Technischen Universität München und die Sensibilisierung gegenüber restauratorischen Fragestellungen. Eberhard Holter, Egon Kaiser, Jürgen Pursche, Sybille Schulz und Peter Turek ebenfalls für die fruchtbare Konfrontation mit den Problemen der praktischen Restaurierung und Denkmalpflege.

Christoph Herm, der das Büro KDC Konservierung und Denkmalpflege Consulting in Olching mitgegründet und aufgebaut hat, sowie Michael Auras, Philippe Bromblet, Christian Gruber, Mathias Kocher, Wolfgang Krumbein, Marisa Laurenzi Tabasso, May Shaer, Boris Sizov, Johannes Weber und Markus Wilimzig für ungezählte wertvolle Hinweise, Aufmunterung und freundschaftliche Diskussionen auch in kritischen Situationen. Véronique Vergès-Belmin darüber hinaus für die stete Unterstützung.

Meiner Frau Beata für die Liebe, die alles ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	8
2	EINFÜHRUNG.....	11
2.1	Einleitung	11
2.2	Ethik der Konservierung.....	12
2.3	Zielsetzung	13
3	BESCHREIBUNG DER NATURSTEINE	14
3.1	Untersuchte Gesteinsarten	14
3.2	Kathodolumineszenz.....	17
4	POROSITÄT	21
4.1	Grundlagen	21
4.2	Experimentelles	22
4.3	Ergebnisse	23
5	ULTRASCHALLGESCHWINDIGKEITSMESSUNG.....	32
5.1	Grundlagen	32
5.1.1	Die Entwicklung der Ultraschallmesstechnik zur zerstörungsfreien Schadenserfassung an Marmor und Kalkstein.....	35
5.1.2	Korrelation zu anderen physiko-mechanischen Parametern.....	36
5.1.3	Die Ultraschallgeschwindigkeitsmessung für die Überprüfung von Festigungsbehandlungen	37
5.1.4	Ultraschalltomographie.....	38
5.2	Experimentelles	40
5.2.1	Transmissionsmessung	40
5.2.2	Ultraschalltomographie.....	41
5.3	Ergebnisse	41
6	ARTEN UND MECHANISMEN DER VERWITTERUNG VON MARMOR UND KALKSTEIN	58
6.1	Einführung.....	58
6.1.1	Verwitterungsprozesse im Oberflächenbereich – Kruste, Schale oder Patina	59
6.1.2	Verwitterungsprozesse im Kornverband - Strukturzerstörung	66
6.1.3	Zur Geschichte der Schwefeldioxid-Belastung.....	69

6.2	Die ersten Schritte der Marmorverwitterung.....	72
6.2.1	Struktur des Marmor-Expositionsprogramms.....	72
6.2.2	Ergebnisse	76
6.3	Zur Verwitterung von Marmorkunstwerken	81
7	UNTERSUCHUNGEN ZU KONSERVIERUNGSMITTELN UND VERFAHREN	89
7.1	Einführung.....	89
7.1.1	Historische Entwicklung.....	90
7.1.2	Beispiele für die Konservierung von verwitterten Marmorkunstwerken	92
7.2	Die Überprüfung der Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Konservierungsbehandlungen an Marmorkunstwerken mit Hilfe von Ultraschalluntersuchungen.....	96
7.2.1	Präventive Konservierung - Iussupova- Grabmal, Archangelskoe, Moskau (Nr. 20)	96
7.2.2	Kieselsäureester - Grabmal Shcherbatov, Donskoy Friedhof, Moskau (Nr. 41)	97
7.2.3	Kieselöl – Flora, Botaniska Garden, Göteborg (Nr. 44)	98
7.2.4	Alkylalkoxysilan - Die Marmorskulpturen der Porta della Carta, Venedig (Nr. 8-11) ...	99
7.2.5	Acrylharz Paraloid B 72 - Die Eckornamente des Gustav II Adolf -Denkmals, Göteborg (Nr. 45).....	102
7.2.6	Acrylharzvolltränkung – Ernest von Grossi- Denkmal, München (Nr. 3).....	106
7.3	Tenside als "Schutzmittel"	111
7.3.1	Grundlagen.....	111
7.3.2	Zur Auflösungskinetik von Calcit	113
7.3.3	Experimentelles.....	113
7.3.4	Ergebnisse	116
7.4	Sol/Gel-Prozeß siliziumorganischer Konservierungsmittel	126
7.4.1	Grundlagen.....	126
7.4.2	Experimentelles.....	128
7.4.3	Hydrolyse und Polykondensation von TEOS	128
7.4.4	Hydrolyse und Polykondensation von MTMOS	133
7.4.5	Diskussion.....	140
7.5	Vergleichende Untersuchungen an Konservierungsmitteln	141
7.5.1	Verwendete Materialien.....	141
7.5.2	Ergebnisse	143
8	FORMALE BEGRIFFSANALYSE	149
9	ANHANG	151
9.1	Symbole und Abkürzungen	151
9.2	Ultraschallkartierungen ausgewählter europäischer Marmorkunstwerke	153
9.3	Expositionsprogramm	211
9.4	Technische Informationen	229

Lebenslauf	235
10 LITERATUR.....	236

1 Zusammenfassung

Die Verwendung von Marmor in der Baukunst ruft Assoziationen zur klassischen Antike, zu Dauerhaftigkeit und Stärke hervor. Dennoch leidet Marmor im Außenbereich besonders unter Luftverschmutzung und aggressiven Umweltbedingungen: Verlust der Politur, Anstieg der Rauigkeit, "Abzuckern" äußerer Kornlagen sowie Schalenbildung sind die Hauptschadensphänomene. Ein gefährlicher Schadensfaktor, die Innenverwitterung, die im Endstadium die strukturelle Zerstörung im Kern des Gesteins bewirkt, kann von außen nicht direkt bemerkt werden. Zum Schadensverlauf tragen chemische, physikalische und biologische Prozesse gemeinsam bei.

Ziel dieser Arbeit war insbesondere:

1. die Validierung der zerstörungsfreien Ultraschallgeschwindigkeitsmessung als Parameter zur Beurteilung des Erhaltungszustands und der Festigkeit von Marmorkunstwerken
2. die Untersuchung der Verwitterungsprozesse von kristallinem Marmor von einem frühen Stadium an, mit Schwerpunkt auf den Veränderungen im Oberflächenbereich und im Inneren von Marmor.
3. die Untersuchung des Erhaltungszustands (Inventarisierung) und teilweise Überprüfung von Konservierungsmaßnahmen an ausgewählten Marmorkunstwerken in Europa
4. die Untersuchung, Entwicklung und Überprüfung spezifischer Konservierungsmaterialien für Marmor. Dabei wurde a) das Potential von Tensiden als Auflösungsinhibitor für Calcit, sowie b) das Potential von Alkylalkoxysilanen zur Festigung stark verwitterter Kornverbände untersucht. Einen wichtigen Platz nehmen dabei Untersuchungen zum Aushärtungsverhalten von Kieselsäureester und Methyltrimethoxysilan in Gegenwart verschiedener Mineralien ein.

1. Die Ultraschallgeschwindigkeitsmessung als zerstörungsfreie Messmethode sollte mit normierten Meßmethoden anderer physiko-mechanischen Kennwerte abgesichert werden.

Es wurde für Carrara Marmor eine gute Korrelation zwischen wasserzugänglicher Porosität N , Wasseraufnahmekoeffizient W , Rohdichte ρ_{roh} und Ultraschallgeschwindigkeit v_l gefunden. Der Einfluss von thermischer Belastung und Feuchtegehalt auf die Ultraschallgeschwindigkeit v_l wurde untersucht. Zum Vergleich wurde eine gute Korrelation zwischen Ultraschallgeschwindigkeit v_l und biaxialer Biegezugfestigkeit bzf für die französischen Kalksteine Pierre de Varredes und Mignéles-Lourdines gefunden.

Die hinreichende Korrelation mit den wichtigsten physiko-mechanischen Kennwerten Porosität, Dichte und Festigkeit wird durch den größten Vorteil der Methode, ihren zerstörungsfreien Charakter ergänzt. Damit wird sie als das wichtigste Werkzeug für die Erstellung eines europäischen Inventars an Marmorkunstwerken vorgestellt. Die hier erfassten Daten und die Einordnung in 5 Schadensklassen bilden die Basis für Vergleichsmessungen in der Zukunft und eröffnen damit erstmals die Möglichkeit der zerstörungsfreien Erfassung einer Kinetik der Schadensentwicklung. Restauratorische Interventionen können auf ihre Effektivität hin unmittelbar überprüft werden und auch ihre Dauerhaftigkeit kann so erstmals einem Monitoring unterzogen werden.

2. Im Rahmen des EU 496 EURO CARE-EUROMARBLE Projekts wurde Anfang 1992 ein Freiluftexpositionsprogramm für Prüfkörper aus Marmor gestartet, um die ersten Schritte der

Marmorverwitterung in Europa zu erfassen. Die Rückwitterung für calcitische Marmore wurde gravimetrisch in Europa zu 10-20 $\mu\text{m/a}$ bestimmt. Die aus den Calciumgehalten der Run-off-Lösungen bestimmte Rückwitterungsrate liegt ca. 50% niedriger. Dies wird mit anderweitigen, nicht auflösungsbedingten Gewichtsverlusten der Prüfkörper begründet.

Bei sinkenden SO_2 -Gehalten in der Luft scheint die Verwitterung im Oberflächenbereich kristallinen Marmors hinreichend mit Schadensfunktionen erklärbar, die als einzigen Parameter die Jahressumme des Niederschlags beinhalten. Je nach Expositionsgrad der betroffenen Fläche steigt der Mittenrauhwert als lineare Funktion der Expositionsdauer unterschiedlich stark. Der Mittenrauhwert R_a steigt als lineare Funktion mit ca. 0,001 $\mu\text{m/mm}$ Niederschlag und Jahr an, in München also um ca. 1 $\mu\text{m/a}$ an maximal exponierten Flächen.

Die Beschaffenheit des Porenraums ist für die Beurteilung von Verwitterungsprozessen im Stein von wesentlicher Bedeutung. Neben der Bestimmung der makroskopischen Porosität von frischem und verwittertem Marmor wurde deshalb die Mesoporosität mit Hilfe der Gadsorption und Stickstoff bzw. Wasser als Adsorptiven untersucht.

Das Maximum der Mesoporenradienverteilung für Carrara Marmor liegt bei ca. 6,5 nm, das für Laaser Marmor bei ca. 3 nm. Dabei wurde nachgewiesen, dass neben der Makroporosität auch das Volumen der Mesoporen im Zuge der Verwitterung deutlich zunimmt. Es sind keine signifikanten Verschiebungen des Verteilungsmaximums in Richtung auf höhere Spaltenbreiten zu erkennen.

Erstmals konnte untersucht werden, wie die ersten Stufen der Verwitterung im Inneren von Marmor im Freien verlaufen. Es konnte erfasst werden, wie sich die Ultraschallgeschwindigkeit im Marmor als Funktion der Expositionsdauer verändert. Im Gegensatz zur oberflächlichen Auflösung konnte keine lineare Korrelation mit der Expositionsdauer gefunden werden. Die durch Regression ermittelten Schadensfunktionen basierend auf der Expositionsdauer t werden für vier verschiedene calcitische und dolomitischen Marmore vorgestellt.

3. Es wurden insgesamt 47 Kunstwerke in sieben Ländern mit Hilfe der Ultraschallmesstechnik untersucht. Es kann keine direkte Korrelation zwischen Alter bzw. Expositionsdauer und Ultraschallgeschwindigkeit gefunden werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Verfall in vielen Fällen die direkte Folge von Vernachlässigung, falschen technischen Eingriffen, mikroklimatischen Faktoren oder anderen einzigartigen Einflüssen aus der direkten Umgebung ist. Über die Jahrhunderte der freien Exposition hinweg entwickelt sich aber, insbesondere in einem guten Marmor von "Statuario"-Qualität eine zunehmende Diversifizierung der einzelnen Ultraschallgeschwindigkeiten. Möglichkeiten der Diagnose des Phänomens der Innenverwitterung werden vorgestellt unter Einbeziehung der Ultraschalltomographie.

In einigen Fällen konnten frühere Konservierungsbehandlungen überprüft werden. In wenigen Fällen konnten auch Wiederholungsmessungen durchgeführt und damit die Dauerhaftigkeit des Festigungserfolgs überprüft werden. Kein Konservierungsmittel (Verfahren) erreicht vergleichbare Eindringtiefen wie die Acrylharzvolltränkung. Auch wenn die bisher erzielten Ergebnisse zur Überprüfung der Dauerhaftigkeit nicht optimistisch stimmen, so reicht das vorhandene Datenmaterial zu weitergehenden Aussagen darüber noch nicht aus.

4 a) Zum Potential von Tensiden als Auflösungsinhibitoren

Zwei ausgewählte kationische und anionische Tenside wurden charakterisiert (cmc) und ihre Wechselwirkung mit Calcitoberflächen kolloidchemisch untersucht (Randwinkel, ζ -Potential, FT-IR

(ATR-)Spektroskopie). Es konnte gezeigt werden, dass Monolayerstrukturen des anionischen Tensids irreversibel auf der Calcitoberfläche chemisorbiert werden.

Entsprechend stark ist der Einfluss der Adsorption des anionischen Phosphorsäurepartialesters **NP6** auf die Auflösungskinetik von Calcit. Unter Laborbedingungen bei pH 8,5 verringert das anionische Tensid **NP6** schon in niedriger Konzentration von 1 ppm die Auflösung um ca. 60%. Bei höherer Konzentration (10 ppm) wird die Auflösung nahezu gestoppt. Das kationische Tensid **AQ7** erweist sich im Vergleich als wirkungslos. Bei niedrigen pH-Werten (5,5) können beide Tenside eine Verringerung der Löslichkeit um 20-30% bewirken.

In der Schadgaskammer unter SO₂-Belastung bei gleichzeitiger Betauung verringert **NP6** die eintretende Sulfatierung von Marmoroberflächen aufgrund der Erhöhung des Randwinkels um 20-30%. In der Freilandexposition vermag **NP6** die Rückwitterung von calcitischem Marmor im Vergleich zur unbehandelten Referenz um ca. 10-20% zu reduzieren. Dabei übersteigt es in seiner Wirksamkeit teilweise die eines kommerziellen Hydrophobierungsmittels.

Die Wirksamkeit scheint tendenziell über den Messzeitraum der Freibewitterung langsam abzunehmen.

b) Der Sol-Gel-Prozess siliziumorganischer Konservierungsmittel

Das Aushärteverhalten siliziumorganischer Konservierungsmittel wurde FT-IR spektroskopisch untersucht. Es wurde gefunden, dass sich die Wellenzahl der Silanolschwingung bei 947 cm⁻¹ während der Polykondensation kontinuierlich zu niedrigeren Werten hin verschiebt. Basierend auf den Ergebnissen wird vorgeschlagen, das Verhältnis der relativen Intensitäten der Absorptionen bei 960 and 460 cm⁻¹ im Kieselgel als Parameter für den Grad der Vernetzung anzusehen.

Die von DANEHEY, WHEELER und SU [276] gefundenen Einflüsse von Mineralien auf die Kinetik der Polykondensation von **MTMOS** konnten durch FT-IR-spektroskopische Untersuchungen und ²⁹Si-NMR-Messungen bestätigt werden. Die Inhibitorwirkung von Calcitoberflächen scheint allerdings noch größer zu sein. Darüber hinaus wird belegt, dass im Gegensatz zur bisherigen Annahme der inhibitorische Einfluss von Calcit bereits den ersten Teilschritt der Hydrolyse und nicht nur die Kondensation betrifft.

Bei Untersuchungen von Festigungs- und Konservierungsmitteln an thermisch vorgealterten Marmorprüfkörpern im Expositionsprogramm zeigten schließlich hydrophobe Alkylalkoxysilane (**MTMOS**) und empirische Mischungen wie der Bologna Cocktail (**BC**) relativ gute inhibitorische Effekte auf die Rückwitterung der Marmoroberfläche und auch die durch sie erzielte Steigerung der mechanischen Festigung erwies sich als dauerhafter als die durch haftvermittlermodifizierte Alkylalkoxysilane oder Kieselsäureester bewirkte Steigerung.

2 Einführung

2.1 Einleitung

Im etymologischen Sinn kommt das Wort Marmor aus dem Lateinischen "marmor" welches vom griechischen "μαρμαρος" abgeleitet wird, das ursprünglich "Stein oder Felsbrocken" bedeutet und erst über den Anschluss an "μαρμαίρειν" (glänzen, schimmern) zu Marmor im bekannten Sinne wurde [1]. In die deutsche Sprache kehrte Marmor im 16. Jahrhundert auf gelehrtem Wege zurück und ersetzte das mittelhochdeutsche "marmel", das sich bis heute in der Bezeichnung "Murmel" für die ehemals marmornen Spielkugeln der Kinder erhalten hat.



Abb. 1: Nike des Paionios aus Mende, ca. 421 v.Chr.

Wie schon die Römer, so benutzt man das Wort heute noch im allgemeinen Sprachgebrauch, vor allem im Handel, zur Bezeichnung gut polierfähiger Steine. Im streng wissenschaftlichen Sinn bezeichnet Marmor ausschließlich metamorph umgeformte kristalline Marmore aus Calcit bzw. Dolomit.

Die ältesten bekannten Kunstwerke aus Marmor sind die anthropomorphen Figuren, die von den Bewohnern der Kykladen in der Ägäis aus Marmorfundsteinen gefertigt wurden. Ab dem 6. Jahrhundert vor Christus kommt es zur Eröffnung zahlreicher Steinbrüche, meist in der Nähe der großen Baustellen, ab dem 5. Jahrhundert auch im kontinentalen Griechenland, dank der Marmorbrüche des Pentelikon (Attika) [2].

Die berühmte Nike des Paionios aus Mende (**Abb. 1**) auf der Chalkidike im Museum von Olympia ist aus parischem Marmor und entstand wahrscheinlich im Jahr 421 v.Chr. als Weihegeschenk der Messenier und Naupaktier als Dank für ihren Sieg über die Spartaner im archidamischen Krieg. [3]. Sie symbolisiert noch heute den siegreichen Ausgang eines Kampfes und

repräsentiert als älteste Nike-Darstellung von monumentalen Ausmaßen (sie ist 2,115 m hoch und befand sich auf einer 8,81 m hohen dreikantigen Basis) ein bedeutendes Stadium in der Geschichte der Marmorplastik.

Durch die Geschichte Europas zieht sich eine nahezu ununterbrochene Verbindung von der Nike des Paionios bis hin zur Grande Arche de La Défense in Paris, dem 112 Meter hohen "Bogen der Brüderlichkeit", der 1989 für Gesamtkosten in Höhe von 2,6 Milliarden Francs erstellt wurde und mit ca. 35000 Platten aus Carrara Marmor verkleidet ist (**Abb. 2**).

Stets ruft die Verwendung von Marmor in der Baukunst Assoziationen zur klassischen Antike, zu Dauerhaftigkeit und Stärke hervor. In seiner "Ode on a Grecian Urn" beschreibt John Keats 1884 die dem Marmor zugeschriebene Eigenschaft nicht zu altern:

"When old age shall this generation waste
Thou shalt remain, in midst of other woe,
Than ours, a friend to man, to whom thou say'st
"Beauty is truth, truth beauty," – that is all
Ye know on earth, and all ye need to know."

In Wirklichkeit aber altert der Stein gleich den jungen Männern und Frauen, deren Schönheit er verewigen sollte. Ungeschützt verfällt er, unter Umständen sogar sehr schnell.



Abb. 2: La Grande Arche de La Défense (Paris), 1989

Bei der Grande Arche de La Défense gaben Probleme im Kornverband der für die Verkleidung verwendeten Marmorplatten bereits 7 Jahre nach der Einweihung Anlass zu ernsthaften Sorgen [4, 5].

Marmor im Außenbereich leidet besonders unter Luftverschmutzung und aggressiven Umweltbedingungen. Verlust der Politur, Anstieg der Rauhigkeit, "Abzuckern" äußerer Kornlagen sowie Schalenbildung sind die Hauptschadensphänomene. Ein gefährlicher Schadensfaktor, die totale strukturelle Zerstörung im Kern des Gesteins kann äußerlich nicht detektiert werden. Zum Schadensverlauf tragen chemische, physikalische und biologische Prozesse gemeinsam bei.

2.2 Ethik der Konservierung

Die Charta von Venedig (1964) [6] erlaubt im Artikel 10 unter zwei Voraussetzungen für die Konservierung eines Denkmals moderne Techniken zu verwenden:

1. dass traditionelle Techniken keine Aussicht auf Erfolg haben.
2. dass deren Effizienz durch wissenschaftliche Untersuchungen nachgewiesen ist.

Die hier vorgestellte Arbeit soll einen Beitrag für die weitere Entwicklung der Marmorkonservierung im Sinne des Artikels 10 der Charta von Venedig leisten.

Daneben war es Cesare BRANDI, der 1979 forderte, dass architektonische Kunstwerke mit denselben Methoden behandelt werden und dieselbe Aufmerksamkeit erhalten müssen, wie Gemäldeoberflächen [7] und damit die Bedeutung der Steinkonservierung erweiterte.

Es ist deshalb die Rolle und Verpflichtung des für die Konservierung arbeitenden Wissenschaftlers, in seiner naturwissenschaftlichen Forschung einen Schritt weiterzugehen und seine Ergebnisse mit den ethischen Prinzipien und Zielen der Konservierung zu verbinden [8]. Die grundlegenden Funktionen, die die Rolle eines Konservierungswissenschaftlers umschreiben, sind in der Erklärung von Bologna am 27.11.1999 definiert worden [9].

Die ethischen Prinzipien sind seit der Charta von Venedig ständig fortentwickelt worden, u.a. in dem Nara-Dokument 1994 [6]. Das Nara-Dokument über Authentizität beschreibt u.a., dass eine Beurteilung von Wert und Authentizität in der Konservierung nicht nach absoluten Kriterien erfolgen kann, da Bewertungskriterien von einem Kulturkreis zum anderen, oder sogar innerhalb einer Kultur variieren können.

Auch die formulierte Anforderung an die "Reversibilität" eines jeden restauratorischen Eingriffs war in den letzten 15 Jahren einer Veränderung unterworfen. Kaum eine restauratorische Arbeit, die über die reine Dokumentation hinausgeht, kann im engeren Sinne als reversibel gelten. Ein zur Festigung eingebrachtes, aus einem Kieselsäureester entstandenes Kieselgel ist nicht mehr in Lösung zu bringen und somit gilt die Maßnahme als irreversibel. Ein Acrylharz kann demgegenüber vielleicht auch nach Jahren noch in Lösung gebracht werden. Aber es wird dennoch nicht mehr vollständig aus dem Porenraum zu entfernen sein und deshalb dem strengen Anspruch auf Reversibilität nicht genügen.

Ursprünglich verbarg sich hinter dem Anspruch auf Reversibilität der Wunsch eine heutige konservierende Behandlung möge die Option auf weitere Behandlungen in der Zukunft offen lassen. Folgerichtig wurde der Begriff sukzessive einem neuen Begriff der "Wiederbehandelbarkeit" ("retreatability") abgelöst [10, 11].

2.3 Zielsetzung

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen hatten folgende Punkte zum Ziel:

1. die Validierung der zerstörungsfreien Ultraschallgeschwindigkeitsmessung als Parameter zur Beurteilung des Erhaltungszustands und der Festigkeit von Marmorkunstwerken
2. die Untersuchung der Verwitterungsprozesse von kristallinem Marmor von einem frühen Stadium an, mit Schwerpunkt auf den Veränderungen im Oberflächenbereich und im Inneren von Marmor.
3. die Untersuchung des Erhaltungszustands (Inventarisierung) und teilweise Überprüfung von Konservierungsmaßnahmen an ausgewählten Marmorkunstwerken in Europa
4. die Untersuchung, Entwicklung und Überprüfung spezifischer Konservierungsmaterialien für Marmor. Dabei wurde a) das Potential von Tensiden als Auflösungsinhibitor für Calcit, sowie b) das Potential von Alkylalkoxysilanen zur Festigung stark verwitterter Kornverbände untersucht. Einen wichtigen Platz nehmen dabei Untersuchungen zum Aushärtungsverhalten von Kieselsäureester und Methyltrimethoxysilan in Gegenwart verschiedener Mineralien ein.

3 Beschreibung der Natursteine

3.1 Untersuchte Gesteinsarten

Carrara Marmor

Vorkommen: Carrara (Provinz Carrara-Massa) in den Apuanischen Alpen (I) [12, 13, 14, 15, 16]

Unterlias (ca. 170 Mill. Jahre)

Feinkörniger, weißer bis grauweißer Marmor, durchschnittl. Korndurchmesser \varnothing 300- 400 μm (verwittert: **Abb. 4, Abb. 5**)

Laaser Marmor

Vorkommen: Laas im Etschtal, westlich von Meran und Bozen (I) [14, 15, 16]

Paläozoikum, wahrscheinlich Devon (ca. 370 Mill. Jahre)

Mittel- bis grobkörniger calcitischer Marmor, durchschnittlicher Korndurchmesser \varnothing 1100 μm (verwittert: **Abb. 6, Abb. 7**)

Pentelischer Marmor

Vorkommen: Pentelikon (Attika) Nordöstlich von Athen (GR)

Feinkörniger weißer calcitischer Marmor, teilweise gelbe Adern und Pyriteinschlüsse, durchschnittlicher Korndurchmesser \varnothing 300 μm .

Ekeberg Marmor

Vorkommen: Steinbruch bei Örebro (S)

grün-gelblicher dolomitischer Marmor; Dolomit (ca. 92%) Calcit (4%) , mit Tremoliteinschlüssen (verwittert: **Abb. 8, Abb. 9**)

Zusätzlich wurden zwei französische Kalksteine für Vergleichszwecke, insbesondere für die Validierung der Ultraschallmesstechnik herangezogen. Die Steine wurden ausführlich von BLANC charakterisiert [17, 18]:

Pierre de Migné (les Lourdines)

Vorkommen: ca. 5 km nordwestlich von Poitiers, Gemeinde Migné-Auxances (Vienne). (Carte géologique du BRGM, 1:50000 n° 589 Poitiers)

Beschreibung: Mikritischer Kalk, feinkörnig, Mittlerer Jura (155 Mill Jahre, callovien)

Pierre de Varreddes (auch Pierre de Meaux)

Vorkommen: Meaux,. Carte géologique du BRGM, 1:50000 n° 155 Meaux

Beschreibung: Fossilienreicher Kalkstein bestehend aus Calcit, Aragonit, und Quarz, wenig Feldspat und Tonmineralien (Glimmer, Glaukonit, Attapulgit) Tertiär, Eozän, (ca. 40 Mill. Jahre, lutétien)

	<i>Carrara Marmor</i>	<i>Pentelischer Marmor</i>	<i>Ekeberg Marmor</i>
Ca	40,8	40,3	21,6
Mg	3,3	2,8	12,5
Fe	0,01	0,02	0,41
Al	0,00	0,00	0,11

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent) [19].

Mit dem Marmor aus Carrara wurde der bedeutendste Marmor Europas ausgewählt. Aus den Steinbrüchen in den Apuanischen Alpen wurden schon Ende des 19. Jahrhunderts jährlich 200.000 Tonnen Marmor gewonnen [13].

Erst seit Mitte des 19. Jahrhunderts wird in Laas systematisch Marmor gewonnen. Die dortigen Marmorwerke wurden 1865 von dem Bildhauer Johannes Steinhäuser gegründet. Der Laaser Marmor besitzt seine Bedeutung vor allem als Skulpturenmaterial für die Bildhauer in München und Wien in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Als Klenze die Nischenfiguren an der Glyptothek in München aus Laaser Marmor fertigen wollte (ab ca. 1820), hatte er im Vintschgau noch mit großen logistischen Problemen zu kämpfen ("...überdem muß noch dieser Schlandersmarmor erst bestellt, die Brüche in Gang gebracht, gebrochen, hertransportiert und von den Steinmetzen bearbeitet werden, bevor er für die Bildhauer vollendet ist" und "der Marmor möchte gehörig ausgesucht wohl hinreichend gut sein, der Zentner desselben kostet hier 7-8 Gulden, ein Zentner Carrara aber 180-200 fl.") [20]. Im Gegenzug zu den Giebelfiguren, die kurz vor der Eröffnung 1830 festiggestellt wurden, dauerte es dann noch bis 1855-1858, bis die Nischenfiguren der Glyptothek aufgestellt wurden.

Auch der dolomitische Ekeberg Marmor fand in Schweden erst seit 1860 zu einer weiteren Verbreitung [21].

Der Pentelische Marmor schließlich verdankt seine Bedeutung dem Parthenon oder den Karyatiden auf der Akropolis in Athen und darf deshalb, obwohl er sich als calcitischer Marmor und von seiner Korngröße her nicht wesentlich vom Carrara Marmor unterscheidet, in einem europäischen Forschungsprogramm zur Verwitterung und Konservierung von kristallinem Marmor nicht fehlen.

Von seiner chemischen Zusammensetzung her ist der Pentelische Marmor etwas eisenreicher als der Carrara-Marmor (**Tabelle 1**). Die Analyse zeigt, dass Pentelischer und Carrara Marmor aus Calcit bestehen mit einem molaren Gehalt von bis zu 10% Magnesium. Magnesium ist hauptsächlich im Calcitgitter eingebaut. Ekeberg Marmor ist nahezu stöchiometrischer Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) mit wenig Calcit und Tremolit.

Die IR-Spektren für Carrara (a), Pentelischen (b) und Ekeberg Marmor (c) sind in **Abb. 3** wiedergegeben. Carrara und Pentelischer Marmor zeigen die charakteristischen Absorptionspeaks für Calcit: ν_4 712 cm^{-1} , ν_2 875 cm^{-1} , ν_3 1422 cm^{-1} [22,] Das Dolomitspektrum des Ekeberg-Marmors (c) ist ähnlich, die analogen Peaks liegen bei ν_4 729 cm^{-1} , ν_2 880 cm^{-1} , ν_3 1435 cm^{-1} . Die ν_4 -Schwingung wandert als Funktion des Magnesiumgehalts zu höheren Wellenzahlen (MgCO_3 : 747 cm^{-1}) [296].

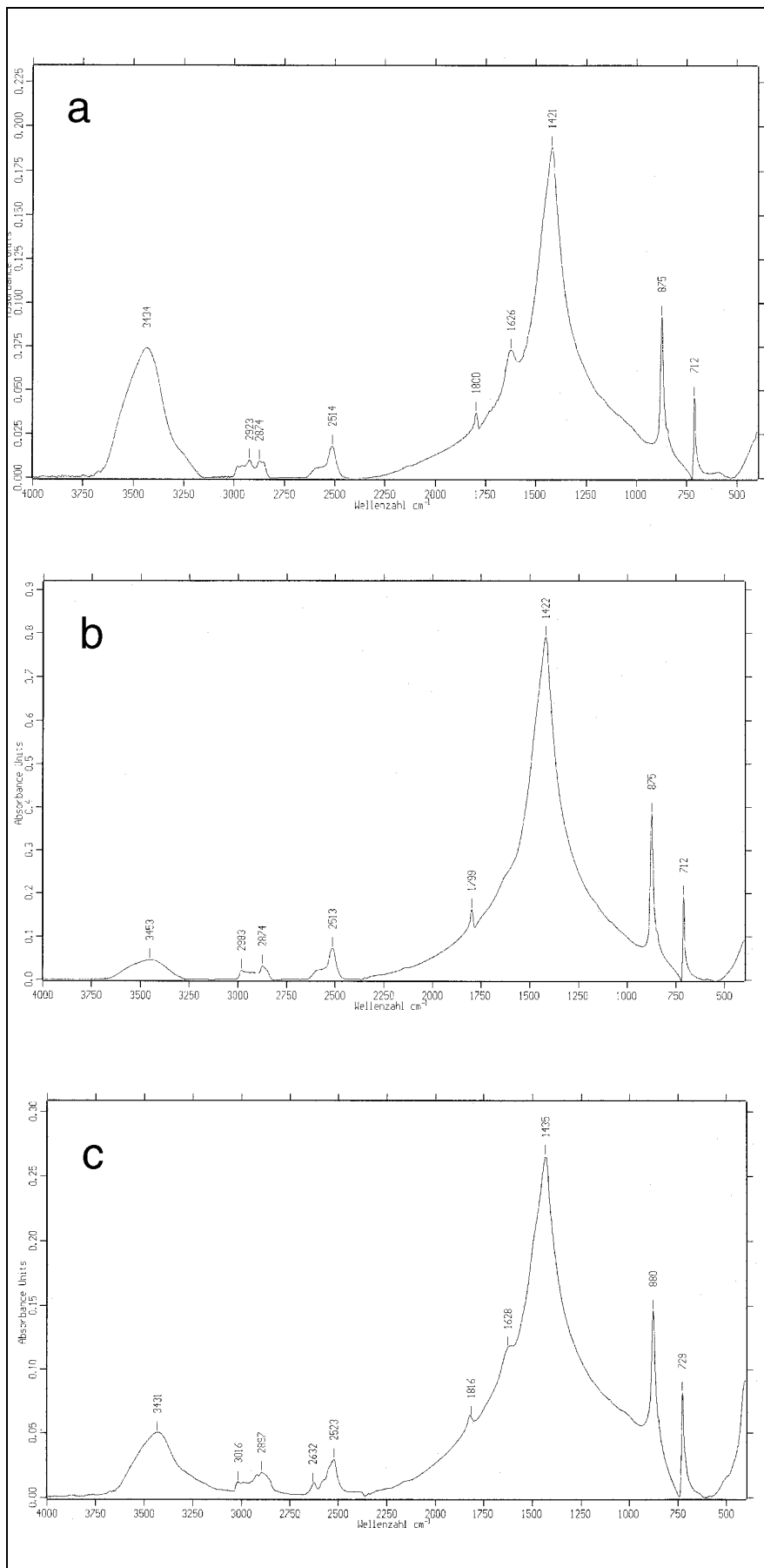


Abb. 3: FT-IR-Spektren Carrara Marmor (a), Pentelischer Marmor (b) und Ekeberg Marmor (c)

3.2 Kathodolumineszenz

Eine weitere Möglichkeit verschiedene Marmore zu charakterisieren, bietet die Kathodolumineszenz-Untersuchung (CL), wie sie zur Anwendung für archaeometrische Fragestellungen von K. RAMSEYER und V. BARBIN an der Universität Bern weiterentwickelt wurde [23]. Das Verfahren ist im Detail von MARSHALL [24] beschrieben. Zu erwarten sind aufgrund des metamorphen Charakters eher einheitliche und für die jeweiligen Marmore typische Ergebnisse. Voraussetzung für eine intensive Lumineszenz soll die Beschleunigung der Kathodenstrahlen durch eine Spannung von mindestens 25 kV sein. Carrara Marmor zeigt eine einheitlich rot/orange Lumineszenz. SIPPEL und GLOVER sprechen auch von auftretenden Inhomogenitäten [25]. In einer weiteren Studie, die mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV arbeitete, konnte bei einigen Marmorproben überhaupt keine Lumineszenz nachgewiesen werden [26]. Lumineszenzerscheinungen beim Calcit sind in erster Linie auf den Aktivator Mn^{2+} zurückzuführen (u.U. auch Pb^{2+}), der in einer Konzentration von einigen Hundert bis Tausend ppm vorliegen muss. Effekte der Ligandenfeldtheorie führen zu der orange-roten Lumineszenz [27]. Das Fe^{2+} -Ion wirkt dabei als Quencher, d.h. es verkürzt die Lebenszeiten der elektronisch angeregten Zustände des Mn-Ions. Entsprechende Fe-Konzentrationen können deshalb trotz ausreichender Mn-Gehalte die Lumineszenzerscheinungen auslöschen. Um als Aktivator bzw. Quencher wirken zu können, müssen Mn- bzw. Fe-Ionen auf Gitterplätzen substituiert oder interstitiell im Gitter verteilt sein. Beim Dolomit ist das Spektrum zu längeren Wellenlängen hin verschoben [28].

Die Kathodolumineszenzbilder für verwitterten Carrara Marmor, Laaser Marmor und Ekeberg Marmor sind in **Abb. 5**, **Abb. 7** und **Abb. 9** wiedergegeben. In der CL unterscheiden sich die Marmore deutlich. Da Gips im Gegensatz zum Calcit nicht luminesziert, ist diese Zone an der Oberfläche in den CL-Bildern unsichtbar. Nur die zerklüftete Struktur des noch intakten Calcits luminesziert in dem für Carrara Marmor charakteristischen orangen Farbton. Die Aufhellungen an den Korngrenzen sind beim Carrara Marmor stärker als beim in der CL etwas dunkleren Laaser Marmor. Sie müssen nicht unbedingt von einer selektiven Magnesium-Elution herrühren, sondern könnten auch aus Spiegelungen der mit Al besputterten Proben herrühren. Der Laaser Marmor ist in seiner Lumineszenz etwas dunkler und homogener als der Carrara Marmor.

Der dolomitische Marmor zeigt eine intensive rote Lumineszenz (**Abb. 9**). Wenige Calcitkörner, häufig assoziiert zu kaum lumineszierenden Tremoliteinschlüssen, unterscheiden sich durch ihre helle gelbe Lumineszenz von der dolomitischen Matrix. Eine selektive Auflösung von Magnesium sollte eine Verschiebung der Lumineszenz an den Korngrenzen in Richtung orange/gelb bewirken. Dies ist nicht festzustellen. Eine chemische Veränderung der Porenoberflächen im Verlauf der Verwitterung ist deshalb nicht nachzuweisen.

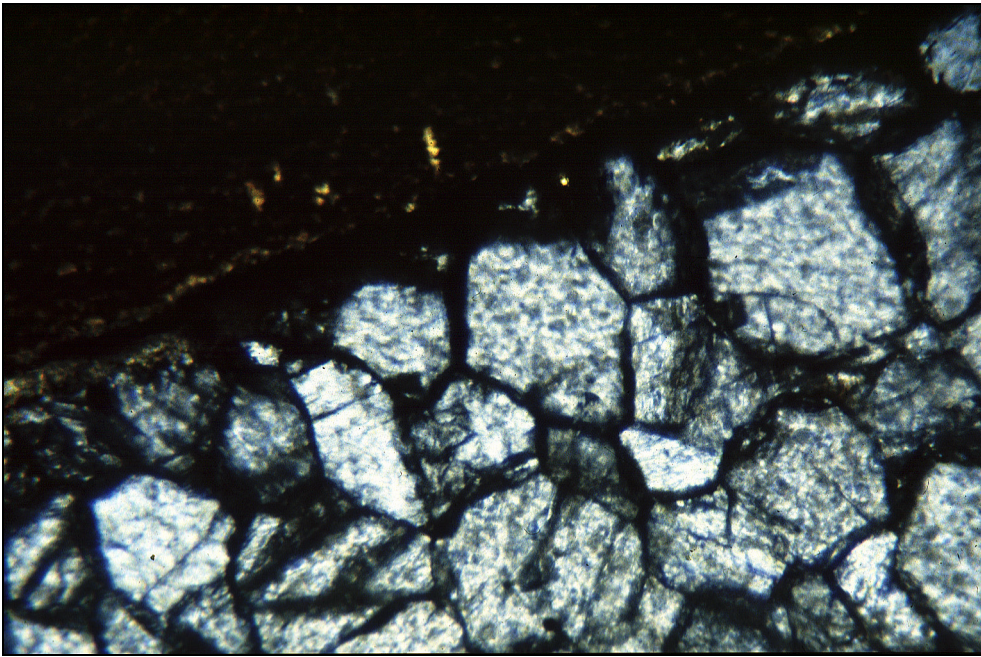


Abb. 4: Gesteinsdünnschliff Carrara Marmor, verwittert

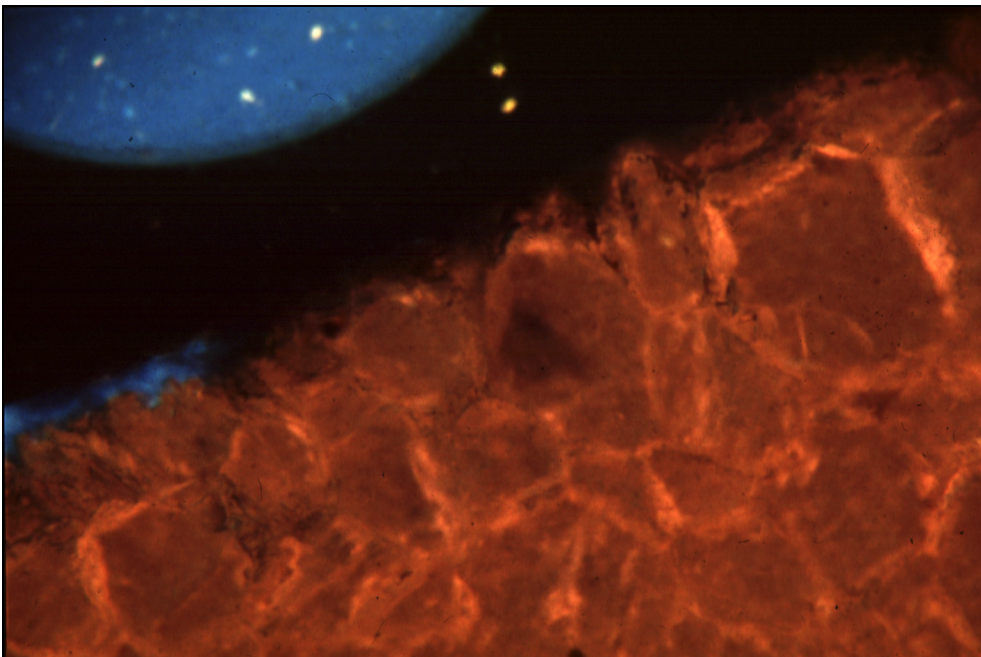


Abb. 5: Gesteinsdünnschliff Carrara Marmor, verwittert – Kathodolumineszenzaufnahme (Photo: V. BARBIN [29])

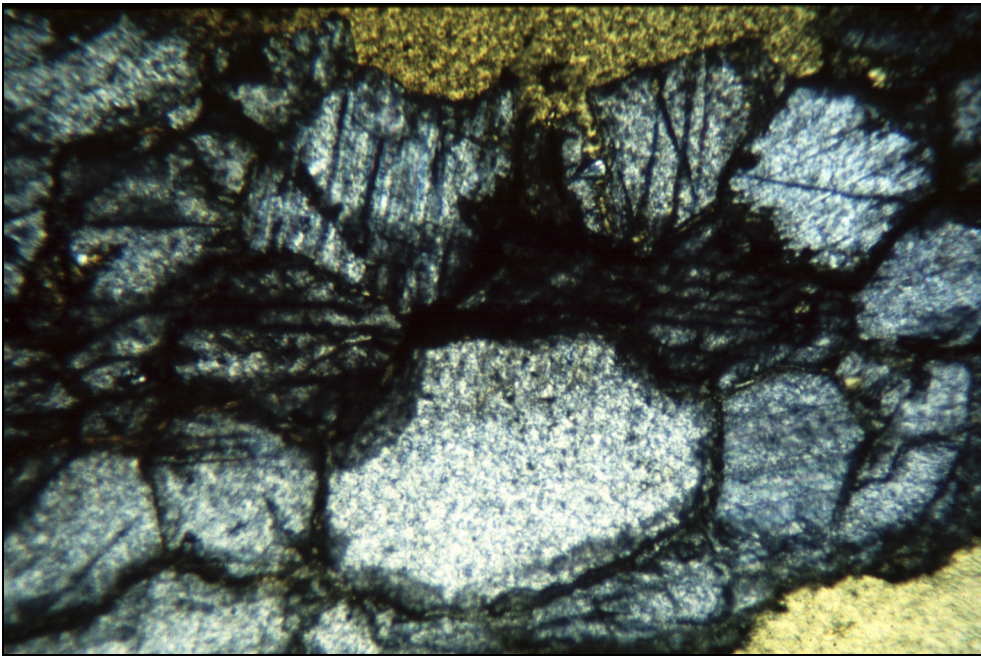


Abb. 6: Gesteinsdünnschliff Laaser Marmor, verwittert

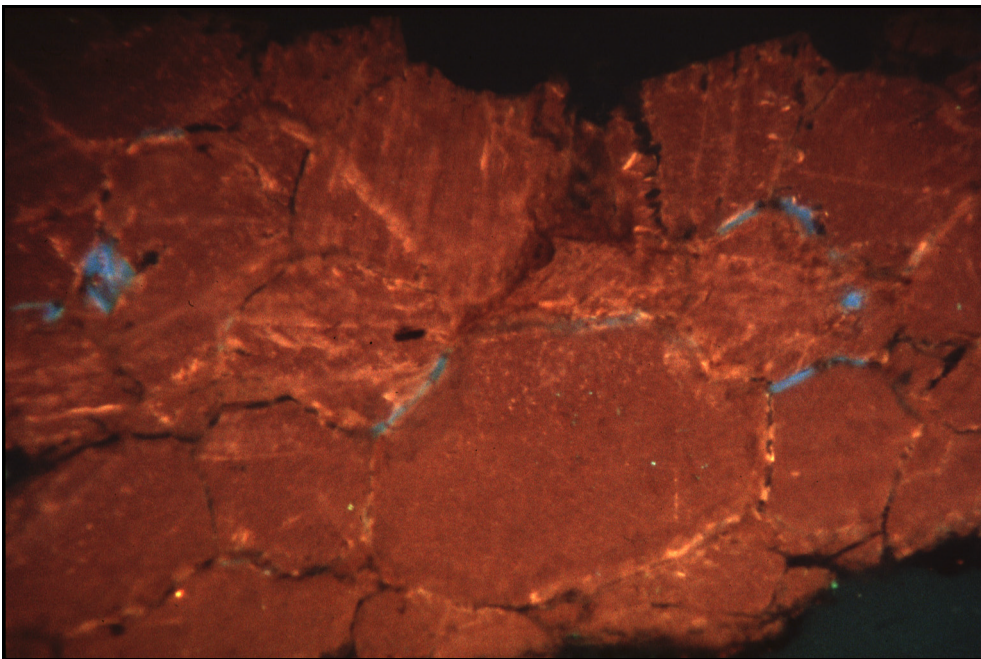


Abb. 7: Gesteinsdünnschliff Laaser Marmor, verwittert, Kathodolumineszenzaufnahme (Photo: V. BARBIN [29])

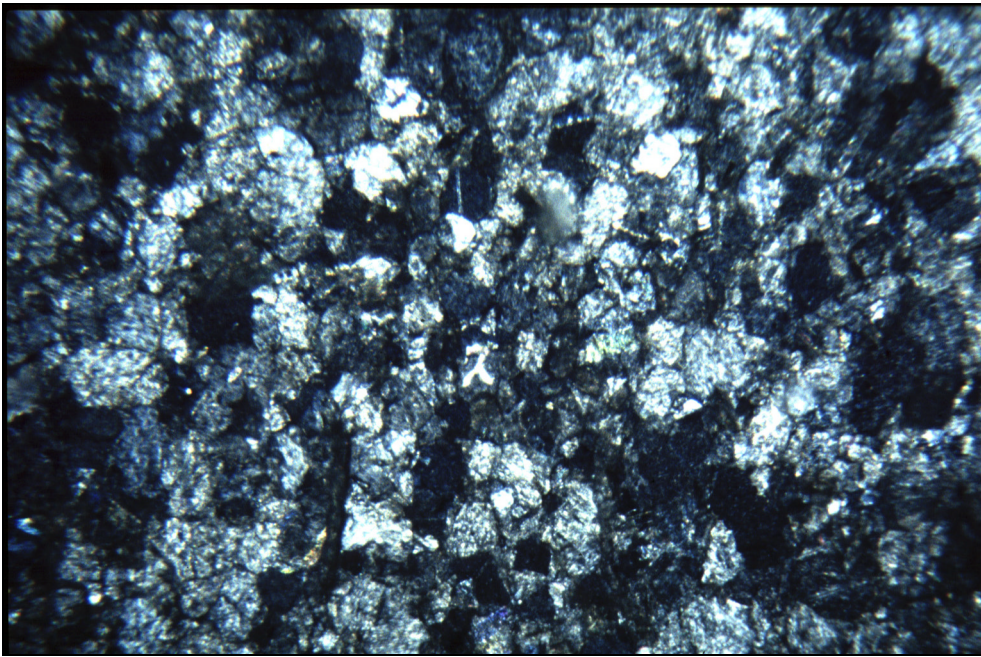


Abb. 8: Gesteinsdünnschliff Ekeberg Marmor

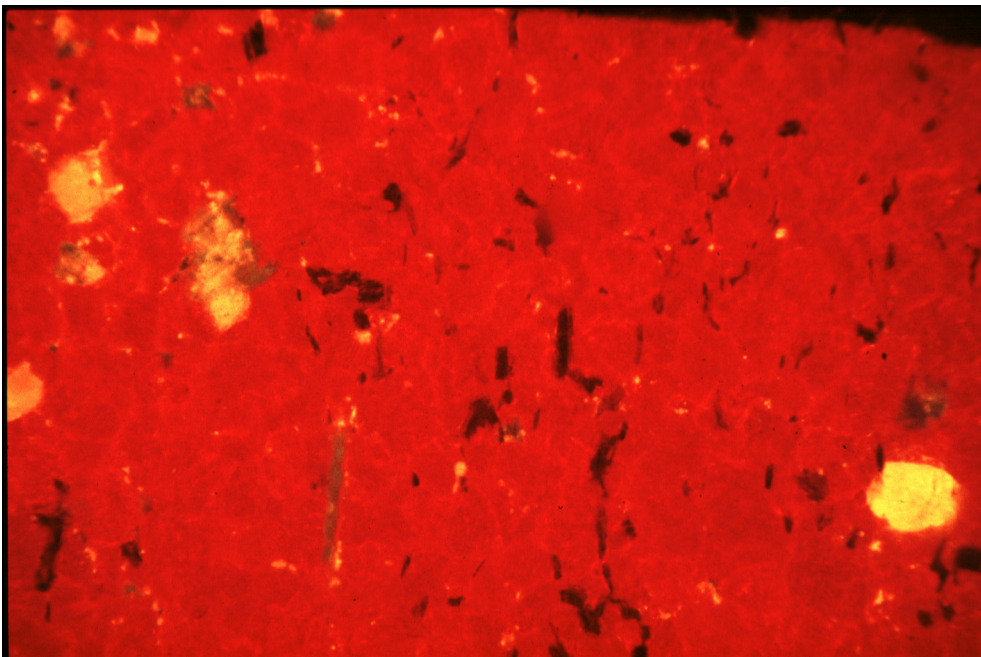


Abb. 9: Gesteinsdünnschliff Ekeberg Marmor, Kathodolumineszenzaufnahme (Photo: V. BARBIN [29])

4 Porosität

4.1 Grundlagen

Die Beschaffenheit des Porenraums in einem Stein ist für die Beurteilung von Verwitterungsprozessen von wesentlicher Bedeutung [30]. Im Laufe der Verwitterung kommt es in der Regel zu einem Anstieg der Porosität, während das bei Festigungsbehandlungen in den Porenraum eingebrachte Konservierungsmittel die Porosität erniedrigt.

Der Zusammenhang zwischen Frostscha den, Salzkristallisation und Porenradienverteilung war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [31, 32, 33, 34]. Die Spalt-poren mit annähernd planparallelen, sich gegenüberliegenden Porenwandungen sind charakteristisch für Marmor und haben einen signifikanten Einfluss auf seine Verwitterung und seine Konservierbarkeit. Der Porenraum kann nach einem von SWANSON vorgestellten Verfahren sichtbar gemacht werden, indem man den Marmor unter Druck mit Wood'schem Metall trinkt und dann die calcitische Matrix mit Ameisensäure auflöst [35].

Für die Klassifizierung der Porengrößen werden unterschiedliche Nomenklaturen im chemischen und bauphysikalischen Bereich verwendet (**Tabelle 2**):

Bauphysikal. Bezeichnung [36]	Durchmesser	IUPAC-Klassifizierung nach [37]	Durchmesser
Makroporen	> 1 mm	Makroporen	> 50nm
Kapillarporen	100 nm – 1 mm	Mesoporen	2-50 nm
Mikroporen	< 100 nm	Mikroporen	< 2 nm

Tabelle 2: Klassifizierung von Poreneingangsradien nach IUPAC und Bauphysikalischer Einteilung

Es wird im folgenden insbesondere weil Porositätsmessungen mit Hilfe von Gasadsorption durchgeführt wurden, die IUPAC-Klassifizierung verwendet.

Für frischen kristallinen Marmor liegen die Maxima der in der Regel quecksilberporosimetrisch bestimmten Porenradienverteilung allerdings im Mikrometerbereich. Unverwitterter Laaser Marmor weist ein Verteilungsmaximum unter 0,1 μm auf [38, 39, 56]. POSCHLOD bestimmte daneben noch weitere Verteilungsmaxima bei 5 und 50 μm und als häufigsten Porenradius 9 μm [14]. Auch Carrara Marmor besitzt ein Maximum der Porenradienverteilung unter 1 μm [14, 34, 230], teilweise mit einer bimodalen Struktur und einem weiteren Maximum bei 20 μm [38].

Neben einer generellen Erhöhung der Gesamtporosität gibt es Hinweise darauf, dass sich das Maximum im Lauf der Verwitterung zu höheren Radien hin verschiebt. Maxima zwischen 2-5 μm [230] und 20 μm [95] wurden gefunden.

Mit den Methoden der Gasadsorption können diese hohen Radien nicht erfasst werden. Aus den Daten der Gasadsorption kann auf die Form des Porenraums im mesoporösen Bereich geschlossen werden. Untersuchungen von STOECKLI und DUBOIS belegen die Präsenz von Mesoporen in Calcit [40], bezweifeln aber, dass sich Mikro- und Mesoporosität während der Verwitterung

verändern. GAMMAGE et al. fanden ein Porenradienmaximum für die Spaltsporen im Calcit bei 36 Å[41].

Die spezifische Oberfläche, zu der neben der äußeren Oberfläche die innere Oberfläche (Porenraumoberfläche) einen nennenswerten Beitrag leistet, wird, häufig durch die Adsorption von flüssigem Stickstoff bei dessen Siedetemperatur (77 K) bestimmt. Die Auswertung der Adsorptionsisotherme wird in der Regel nach dem sog. BET-Modell von BRUNAUER, EMMETT und TELLER durchgeführt [42].

Vom Verlauf her werden 5 Typen von Adsorptionsisothermen unterschieden (Abb. 10). Typ I charakterisiert mikroporöse Systeme, II und IV deuten auf das Fehlen von Mikroporen hin. Schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Feststoff führen zu Isothermen vom Typ II oder IV. Typ IV bei ausgeprägtem Plateau bei hohen p/p_0 -Werten (φ) lässt auf Mesoporesität schließen. Typ III und V treten bei der Adsorption von H_2O an hydrophoben Oberflächen auf. Ein sechster Typ verläuft stufenförmig.

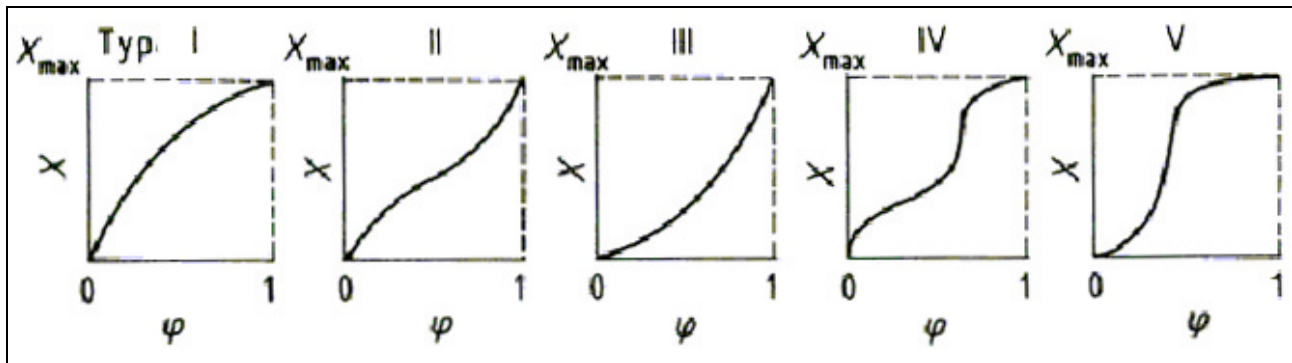


Abb. 10: Die verschiedenen Typen von Adsorptionsisothermen nach BRUNAUER, DEMING; DEMING und TELLER [43], nach [44].

Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften ist Wasser generell nicht für die Bestimmung von spezifischer Oberfläche oder Porenradienverteilung geeignet. Dennoch wurden zu Vergleichszwecken Wasserdampfadsorptionsisothermen von verwittertem und frischem Carrara Marmor aufgenommen.

4.2 Experimentelles

Die wasserzugängliche Porosität N (%), ausgedrückt in % des Gesamtvolumens wurde nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 60°C nach der RILEM-Empfehlung I.1 [46] bestimmt. Die Freie Porosität N_{72} (%) wurde nach RILEM II.1 nach 72h Unterwasserlagerung bei Atmosphärendruck bestimmt. Der Hirschwald- (Sättigungs)koeffizient S wurde nach RILEM II.1 aus den gemessenen Daten berechnet. Es wurden Würfel bzw. Zylinder aus Carrara-Marmor herangezogen. Diese wurden in frischem Zustand und auch nach einer thermischen Vorbehandlung untersucht. Die mit FT bezeichnete Probengruppe wurde ca. 180 Frost-Tauwechseln mit einem Temperaturprogramm in Anlehnung an die DIN EN 12371 (Entwurf) vom Juli 1996 unterworfen [45]. Weitere Probengruppen wurden thermischen Vorbehandlungen zwischen 180 und 600 °C unterworfen und entstammen den Versuchen zur künstlichen Erzeugung von Marmor Cotto als Mustersubstrat zu Erzeugung von Prüfkörpern für den Test von Festigungsmitteln.

Rohdichte δ_{roh} und Reindichte δ_{rein} (g/cm³) wurden nach RILEM I.2 bestimmt [46]. Der Wasseraufnahmekoeffizient (W -Wert) wurde nach dem Entwurf DIN EN ISO 151448 (08/1996)

bestimmt. Die bislang gebräuchliche Angabe in $(\text{kg}/\text{m}^2\sqrt{\text{h}})$ wurde anstatt des Bezugs auf \sqrt{s} beibehalten.

Die Stickstoffadsorption wurde an Calcitpulver *K6LV* und an verschiedenen Kornfraktionen von verwittertem Laaser Marmor nach unterschiedlicher Trocknung mit einem Verfahren des dynamischen Gleichgewichts ("continuous flow") in einem *Pulse Chemisorb 2700 (Micromeritics)* durchgeführt. Dabei wird das Adsorbens in einer Küvette mit einem geregelten Gemisch aus Adsorptiv (N_2) und einem bei 77 K nicht adsorbierbaren Gas (He) gespült. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor misst Änderungen in der Gaskonzentration hinter der Küvette. Zur Messung eines Punktes der Isotherme wird die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt ($T = 77\text{K}$), bis sie im Gleichgewicht mit dem Gasstrom steht. Beim anschließenden Aufwärmen auf Raumtemperatur wird die in der Folge desorbierte N_2 -Menge gemessen.

Die Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Wasserdampf an Handstücken von frischem und stark verwittertem Carrara und Laaser Marmor erfolgte nach DIN EN ISO 12571 vom September 1996 (Entwurf) über gesättigten Salzlösungen. Dieser Versuch ist sehr zeitaufwendig, die Erreichung der Gewichtskonstanz bei einer Konstantfeuchte kann bis zu 100 Tagen dauern [47].

4.3 Ergebnisse

Abb. 11 und **Abb. 12** zeigen den Porenraum eines verwitterten Laaser Marmors nach Tränkung mit Wood'schem Metall im Stereomikroskop und im Rasterelektronenmikroskop. Obwohl die Tränkung nicht vollständig den Porenraum ausfüllt, so ist doch der spaltförmige Charakter des Porenraums deutlich zu erkennen. Bei fortgeschrittener Verwitterung kommt es zu einer Aufweitung der Spaltporen (**Abb. 13**) und einem zunehmenden Verlust der Kornbindungskräfte. **Abb. 14** zeigt dies in einem Anschliff aus der stark geschädigten Büste des Pompejus aus dem Schlosspark Archangelskoe bei Moskau (**Nr. 36**, **Abb. 74**, **Abb. 75**). Verlorengegangene Kornbindungskräfte müssen bei einer erfolgreichen Festigung eines verwitterten Marmors über den spaltförmigen Porenraum hinweg ersetzt werden. Die Porositätsdaten sind in **Tabelle 3** zusammengefasst. Der entsprechende Standardfehler des Mittelwertes ist ebenfalls angegeben. Zum Vergleich sind die Daten für den französischen Kalkstein Migné les Lourdines ebenfalls in die Tabelle aufgenommen worden

Freie Porosität N_{72} und wasserzugängliche Porosität N nehmen in Abhängigkeit von der Vorbelastung zu. Für frischen Marmor liegen sie bei 0,24 bzw. 0,28%. Mit 500 bzw. 600°C thermisch vorbelasteter Marmor, der nur noch eine verschwindende mechanische Belastbarkeit hat, erreicht Porositätswerte um 3%. Die bislang maximal für verwitterten Marmor festgestellte Porosität liegt bei 13,5 % [95]. Mit einem Hirschwald-Koeffizienten S zwischen 0,86 und 0,89 darf der Marmor nach der Definition von HIRSCHWALD [15], nach der frostbeständige Gesteine einen maximalen Sättigungskoeffizienten von 0,9 erreichen können, noch als frostbeständig gelten. Die Daten stimmen gut mit den von POSCHLOD ermittelten überein, der für Carrara Marmor 0,85 und für Laaser Marmor 0,75 angibt [14]. HIRSCHWALD gibt für verwitterte Proben des grobkörnigen Kunzendorfer Marmors aus Niederschlesien einen S -Koeffizienten von 0,59-0,79, für Carrara Marmor einen von 0,81 an [15].

Marmor	n	N_{72} (%)	Std.Fehler	N %	Std.Fehler	S
Frisch	5	0,24	1,38E-02	0,28	1,63E-02	0,86
FT	20	0,42	1,73E-02	0,48	8,69E-01	0,87
T180	9	0,60	2,27E-02	0,60	5,30E-03	
T500	9	2,46	1,54E-01			
T600	3	2,87	6,67E-01	3,22	1,67E-01	0,89
Migné les Lourdines	56	28,74	0,62	30,45	0,64	0,92

Tabelle 3: Porositätsdaten für unterschiedlich vorbehandelten Carrara Marmor: (FT: 180 Frost/Tauwechsel, T180, T500, T600: unterschiedliche Temperaturbelastung. Wasserzugängliche Porosität N , freie Porosität N_{72} und Hirschwald-Koeffizient S).

Marmor	n	Rohdichte δ_{roh} (g/cm³)	Std.Fehler	Reindichte δ_{rein} (g/cm³)	Std.Fehler
Frisch	5	2,715	1,47E-03	2,723	6,46E-04
FT	20	2,704	1,05E-03	2,717	4,21E-04
T180	9	2,707	2,08E-04	2,723	2,72E-04
T500	9	2,655	1,21E-03	2,721	1,94E-04
T600	3	2,632	5,12E-03	2,720	4,56E-04
Migné les Lourdines	56	1,881	0,0023	2,705	0,27

Tabelle 4: Roh- und Reindichten für unterschiedlich vorbehandelten Carrara Marmor: (FT: 180 Frost/Tauwechsel, T180, T500, T600: unterschiedliche Temperaturbelastung)

Analog zur Porosität sinkt die Rohdichte mit zunehmender thermischer Vorbelastung von 2,715 bis auf 2,632 g/cm³ ab. Die Reindichte bleibt definitionsgemäß gleich bei ca. 2,72 g/cm³. Der W-Wert wurde für frischen Marmor auf 0,1256 kg/m²√h bestimmt und entspricht dabei ebenfalls dem von POSCHLOD gefundenen W-Wert (0,12).[14]. Im Zuge der Alterung und der damit verbundenen Porositätserrhöhung kommt es zu einem Anstieg des W-Wertes [74].

Auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist in **Abb. 15** bis **Abb. 19** das Bruchbild von Carrara Marmor als Funktion seiner thermischen Vorbelastung zu sehen. Die Abbildungen verdeutlichen den Begriff der "*Kornbindungsfestigkeit*", den ebenfalls HIRSCHWALD zur Beurteilung der Widerstandsfähigkeit eines Gesteins gegenüber mechanischer Belastung in die Diskussion eingeführt hat [15] und der von GRIMM kürzlich wieder aufgegriffen wurde [38].

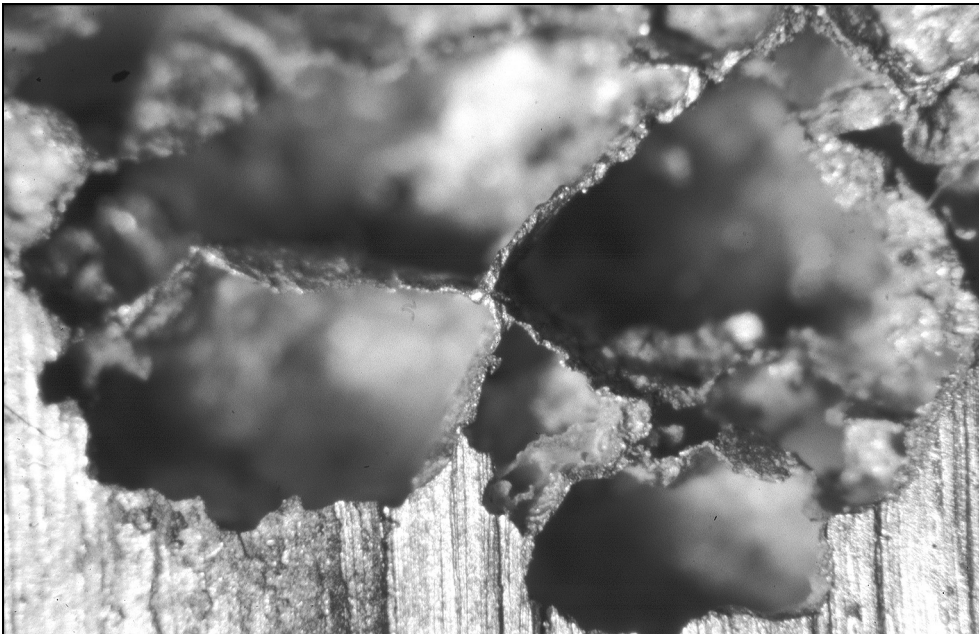


Abb. 11: Porenraumdarstellung durch Tränkung mit Wood'schem Metall und Herauslösung der calcitischen Matrix mit Ameisensäure im Stereomikroskop

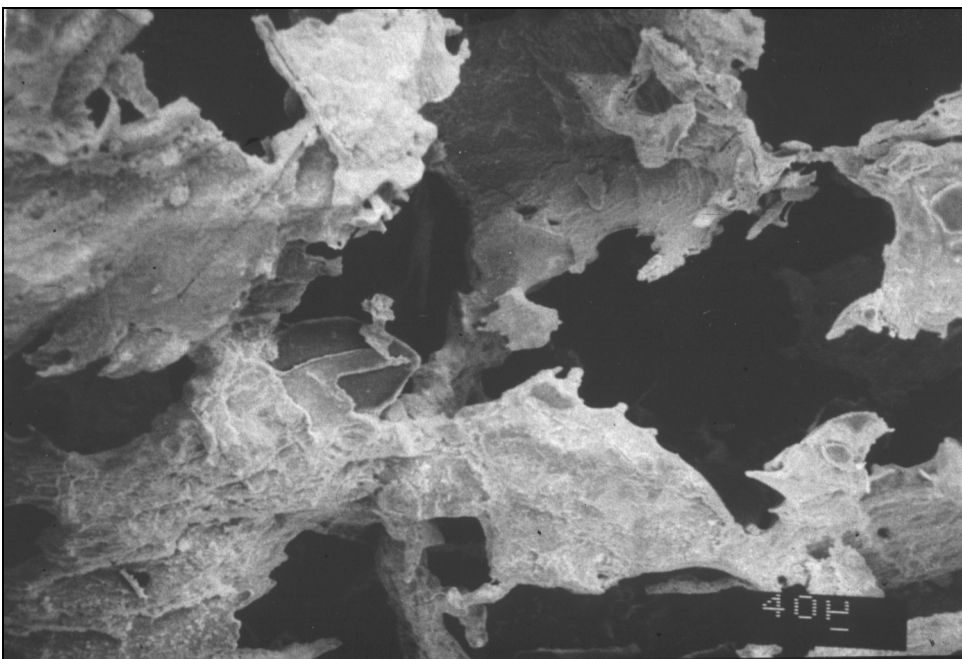


Abb. 12: Räumliches Bild des Porenraums im Rasterelektronenmikroskop

GRIMM unterscheidet auf Bruchflächen zwischen subvalenter Kornbindung (0-20% zerbrochene Körner) und prävalenter Kornbindung (80-100 % zerbrochene Körner) und einem Übergangszustand äquivalenter Kornbindung dazwischen.

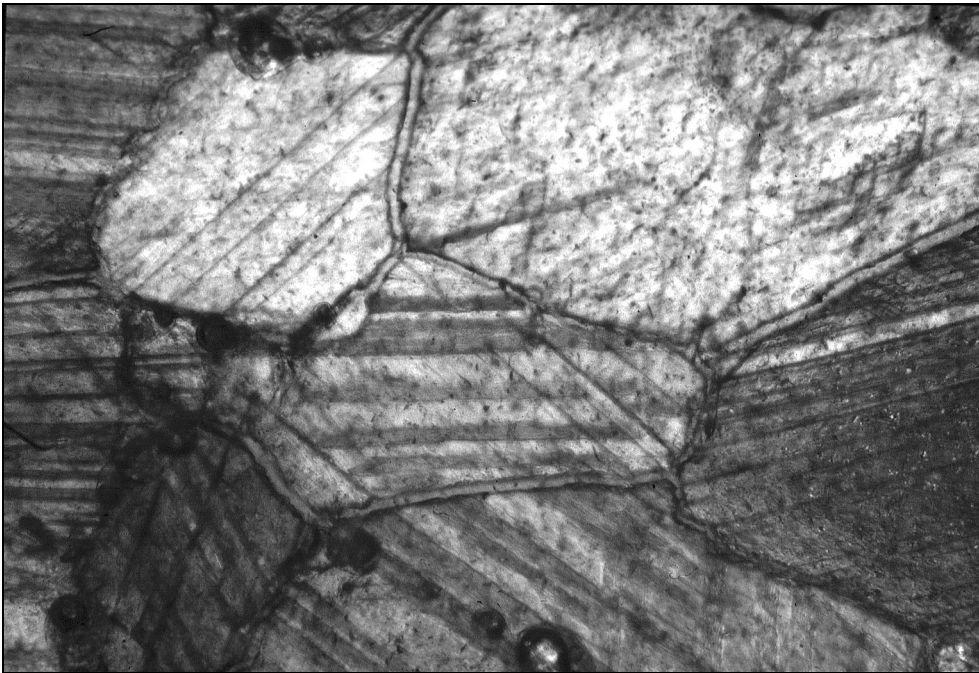


Abb. 13: Dünnschliff Laaser Marmor (Kantenlänge 2 mm) mit spaltförmigem Porenraum

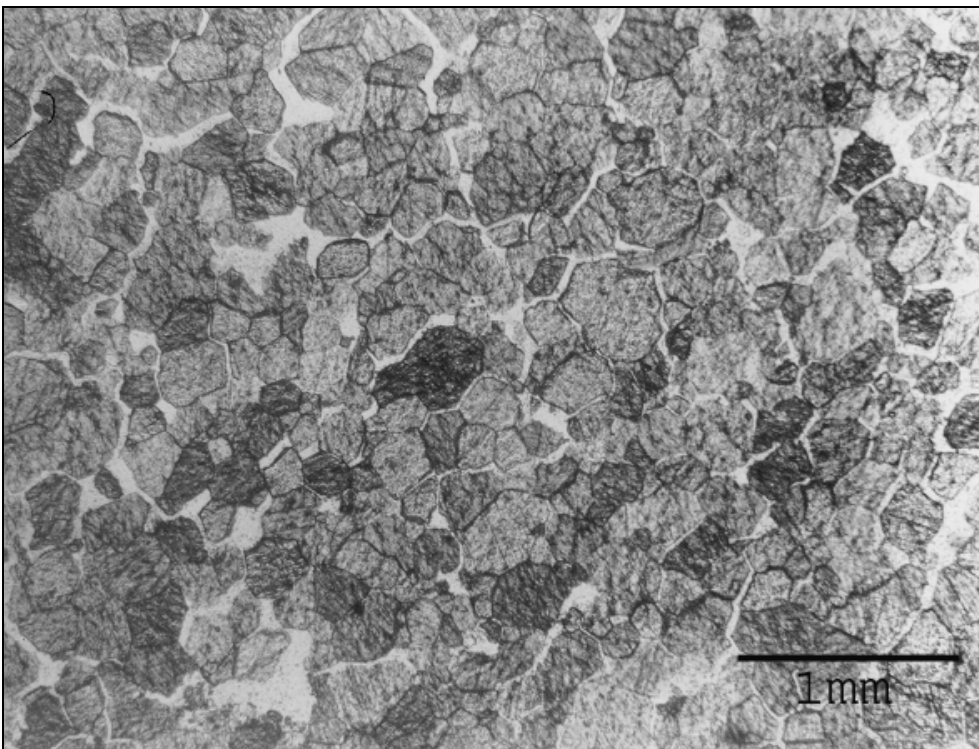


Abb. 14: Strukturzerstörung in stark verwittertem Marmor. Hier von Pompejus (Nr. 36)
(Photo: B. Sizov) (vgl. Abb. 74, Abb. 75)

Wenngleich eine zahlenmäßige Quantifizierung der Kornbindungsfestigkeit schon HIRSCHWALD als mit vielen Fehlern behaftet schien, zeigen die folgenden rasterelektronischen Aufnahmen doch, wie sich die Kornbindungsfestigkeit mit fortschreitendem Verwitterungszustand verändert.

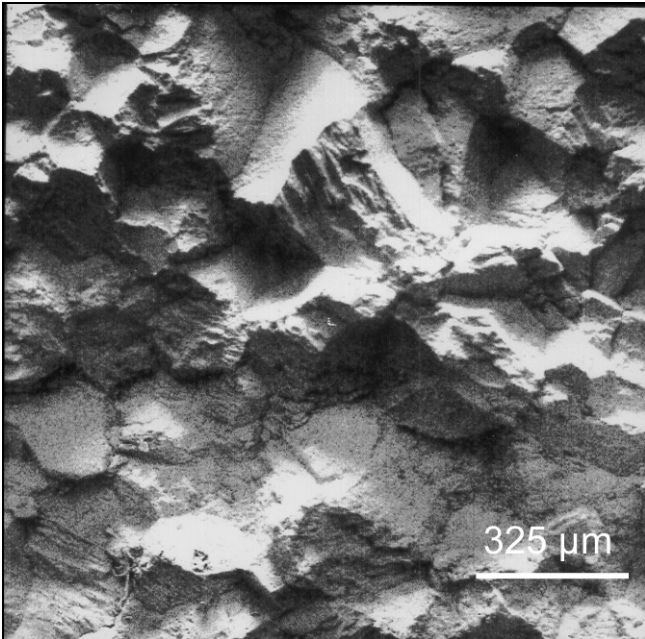


Abb. 15: Bruchbild Carrara Marmor frisch im Rasterelektronenmikroskop

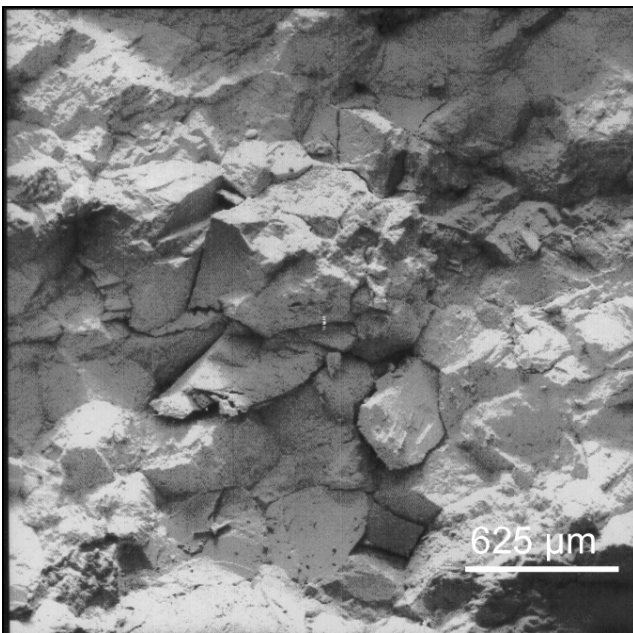


Abb. 16: Bruchbild thermisch vorbelasteter Carrara Marmor (180°C) im Rasterelektronenmikroskop

Der frische Marmor zeigt einen hohen prozentualen Anteil gebrochener Körner (**Abb. 15**). Auch im Marmor der auf 180°C aufgeheizt wurde sind noch viele Bruchflächen zu erkennen (**Abb. 16**). In der Mitte des Bildes sind wenige verstärkte interkristalline Risse zu sehen.

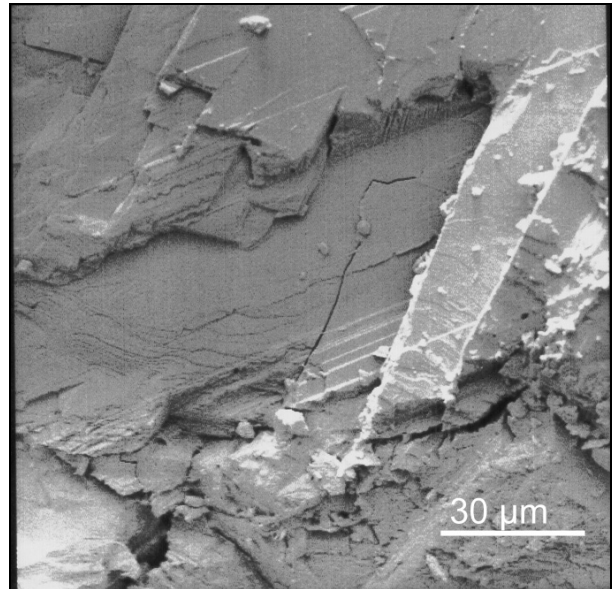


Abb. 17: Bruchbild thermisch vorbelasteter Carrara Marmor (180°C) im Rasterelektronenmikroskop

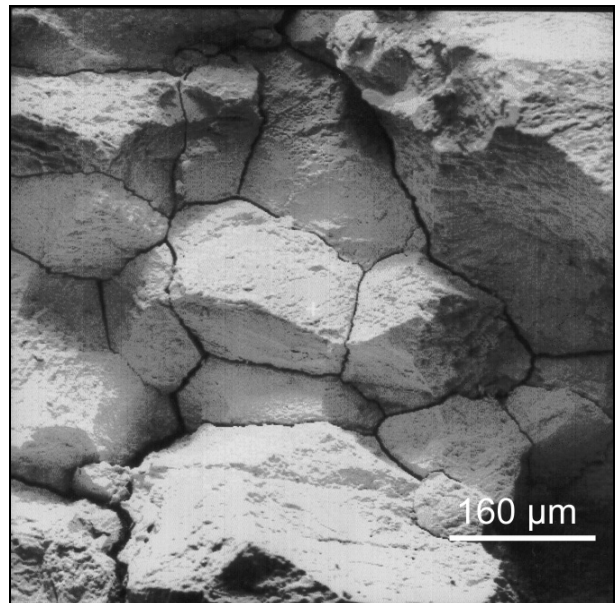


Abb. 18: Bruchbild thermisch vorbelasteter Carrara Marmor (600°C) im Rasterelektronenmikroskop

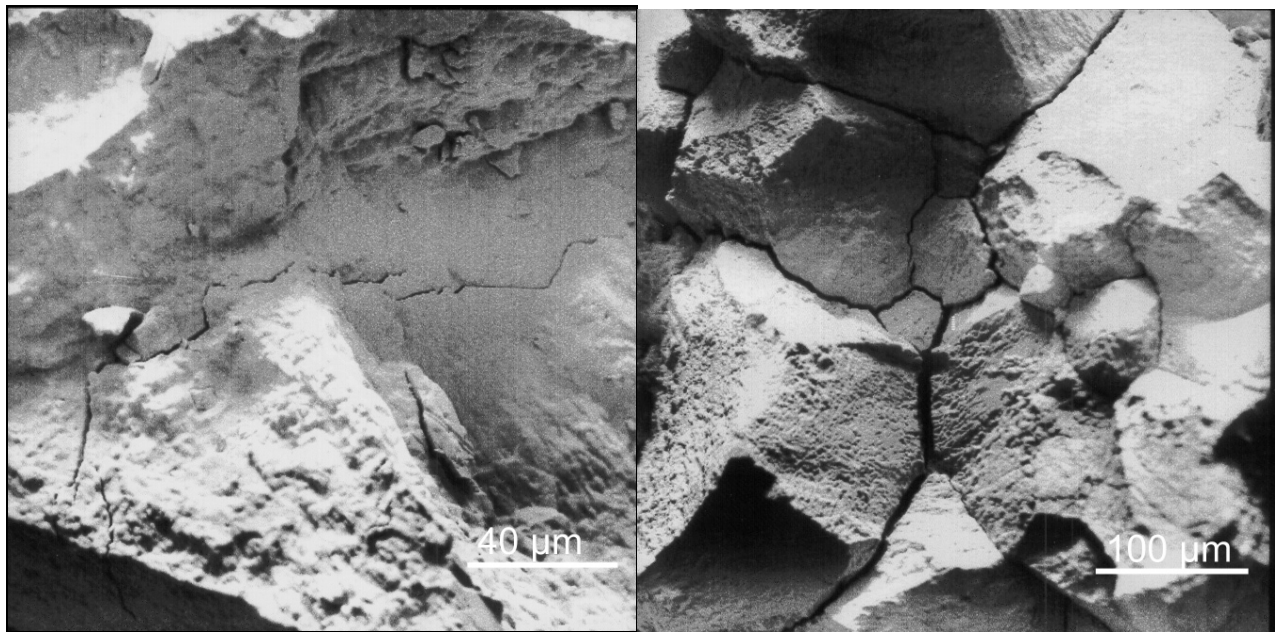


Abb. 19: Bruchbild thermisch vorbelasteter Carrara Marmor (600°C) im Rasterelektronenmikroskop

Vereinzelte kommt es auch bei dieser gemäßigten Belastungstemperatur zur Anlage erster intrakristalliner Risse (**Abb. 17**, Mitte).

Nahezu vollständig subvalent ist das Bruchbild des mit einer Maximaltemperatur von 600 °C vorbelasteten Carrara Marmors (**Abb. 18**). Nach der Alterung haben sich die Korngrenzen beim Bruch als schwächste Stelle erwiesen. Einzelne Körner, die im Spannungsfeld anderer benachbarter größerer Körner sind, wurden bei der Belastung zerbrochen. (**Abb. 19** rechts). Auch die Anzahl von intrakristallinen Brüchen ist deutlich gestiegen (**Abb. 19**).

Probe	Korngröße	Trocknung	Oberfläche (m ²)	Monoschichtkapazität V _m (ml/g)	c - Wert	R ² (BET-plot)
Calcit frisch (K6LV)	x < 40 µm	50 °C/ 22 h	1,04	0,240	42	0,99
Laaser Marmor verwittert	250 µm <x< 500 µm	50°C /73 h	0,12	0,028	29	0,98
Laaser Marmor verwittert	250 µm <x< 500 µm	150°C /50h	0,14	0,030	1167	0,99
Laaser Marmor verwittert	63 µm <x< 100 µm	50°C/63 h	0,77	0,180	140	0,99

Tabelle 5: Einfluss der Trocknungsbedingungen und der Korngröße auf die Ergebnisse der BET-Berechnungen für frischen Calcit und verwitterten Laaser Marmor

Die N₂-Adsorptionsisotherme von verwittertem Marmor (**Abb. 20**) entspricht dem Typ II mit einer kleinen Hysterese nach dem H3-Typ (IUPAC Klassifikation) [37]. Dies entspricht einer Typ B Hysterese nach der DE BOER-Klassifikation, die charakteristisch ist für Porensysteme von eng getrennten parallelen Platten (Platten- bzw. Spalt-poren) [48].

Die Adsorptionsisothermen sind nahezu gleich, wenn sie auf eine einheitliche Oberfläche reduziert werden. Die Ergebnisse der BET-Berechnungen sind in **Tabelle 5** zusammengefasst.

Der Energie-Parameter c ist auf die Adsorptionswärme in der ersten Adsorptionsschicht bezogen. c -Werte, die deutlich höher als 100 sind, sind charakteristisch für ein mikroporöses Adsorbens. Für die Adsorption in Mikroporen besitzt die BET-Gleichung eigentlich keine Gültigkeit und wird doch häufig zu Vergleichszwecken verwendet. Hier wird das Mikroporenvolumen als nicht sehr bedeutend erachtet. Trotzdem können hohe c -Werte, wie hier nach einer fünfzigstündigen Trocknung bei 150°C (**Tabelle 5**) als Hinweis auf die Anwesenheit von Mikroporen bewertet werden. Diese könnten als Folge der thermischen Anisotropie des Calcits bei der hohen Trocknungstemperatur entstanden sein. Allgemein werden derart hohe Temperaturen für die Konditionierung von Calcit nicht empfohlen.

Die Porenradienverteilung wurde aus dem Desorptionszweig unter Benutzung der Kelvin-Gleichung nach einer von ROBERTS vorgeschlagenen Methode in der Variation für Spalt-poren berechnet [49]. Natürlich bestehen für die Anwendung der Kelvingleichung verschiedene Einschränkungen. Zunächst sollte eine Mesoporenradienverteilung nur berechnet werden, wenn die Adsorptionsisotherme dem Typ IV entspricht, also ein Plateau bei hohen p/p_0 -Werten ausbildet [50]. Dies ist jedoch hier nicht der Fall (**Abb. 20**).

Für Vergleichszwecke wurde trotzdem eine Porenradienverteilung berechnet und in **Abb. 21** wiedergegeben. Die Verteilung für frischen Calcit zeigt ein Verteilungsmaximum bei 30 Å. Das stimmt gut mit den Literaturdaten überein [40, 41].

Für die Wasserdampfadsorptionsisotherme gelten dieselben Einschränkungen und darüber hinaus die Forderung, dass Wasser aufgrund seiner besonderen physikalischen Eigenschaften generell nicht als Adsorptiv zur Bestimmung von Oberflächen oder Porenradien Verwendung finden sollte.

Auch die Wasserdampfadsorptionsisothermen sind vom Typ II. Ein möglicher Alterungseffekt muss berücksichtigt werden. Die Adsorptionsmessungen sind sehr zeitaufwendig. Verwitterte Materialien können in starke Wechselwirkung mit dem Adsorptiv treten. Wasser kann entlang von Riss-horizonten diffundieren und neue Mikrofissuren schaffen [41].

Trotz dieser Einschränkungen werden die ermittelten Porenradienverteilungen in **Abb. 22** jeweils für frischen und verwitterten Laaser und Carrara Marmor gezeigt. Das Verteilungsmaximum für Carrara Marmor liegt bei ca. 65 Å, das für Laaser Marmor bei ca. 30 Å.

Es ist deutlich zu sehen, dass das Volumen der Mesoporen im Zuge der Verwitterung deutlich zugenommen hat. Es sind jedoch keine signifikanten Verschiebungen des Verteilungsmaximums in Richtung auf höhere Spaltenbreiten zu erkennen. Auch dies stimmt gut mit den Ergebnissen von STOECKLI und DUBOIS überein [40].

Es fällt auf, dass eine recht gute Übereinstimmung für verwitterten Laaser Marmor zwischen der durch die Stickstoffdesorption (**Abb. 21**) ermittelten und der aufgrund der Wasserdampfdesorption erstellten Porenradienverteilung (**Abb. 22**) besteht.

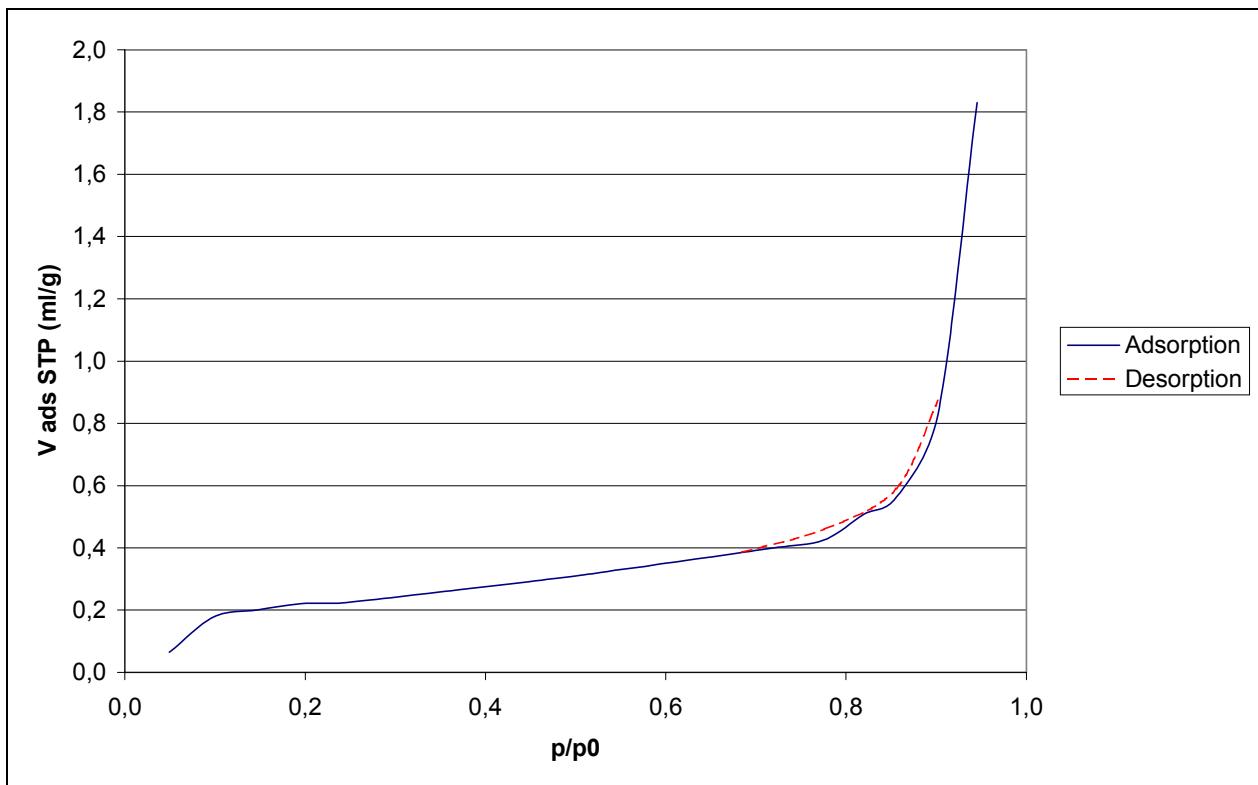


Abb. 20: N₂-Adsorptionsisotherme bei 77 K auf verwittertem Laaser Marmor (Kornfraktion 100 $\mu\text{m} > x > 63 \mu\text{m}$)

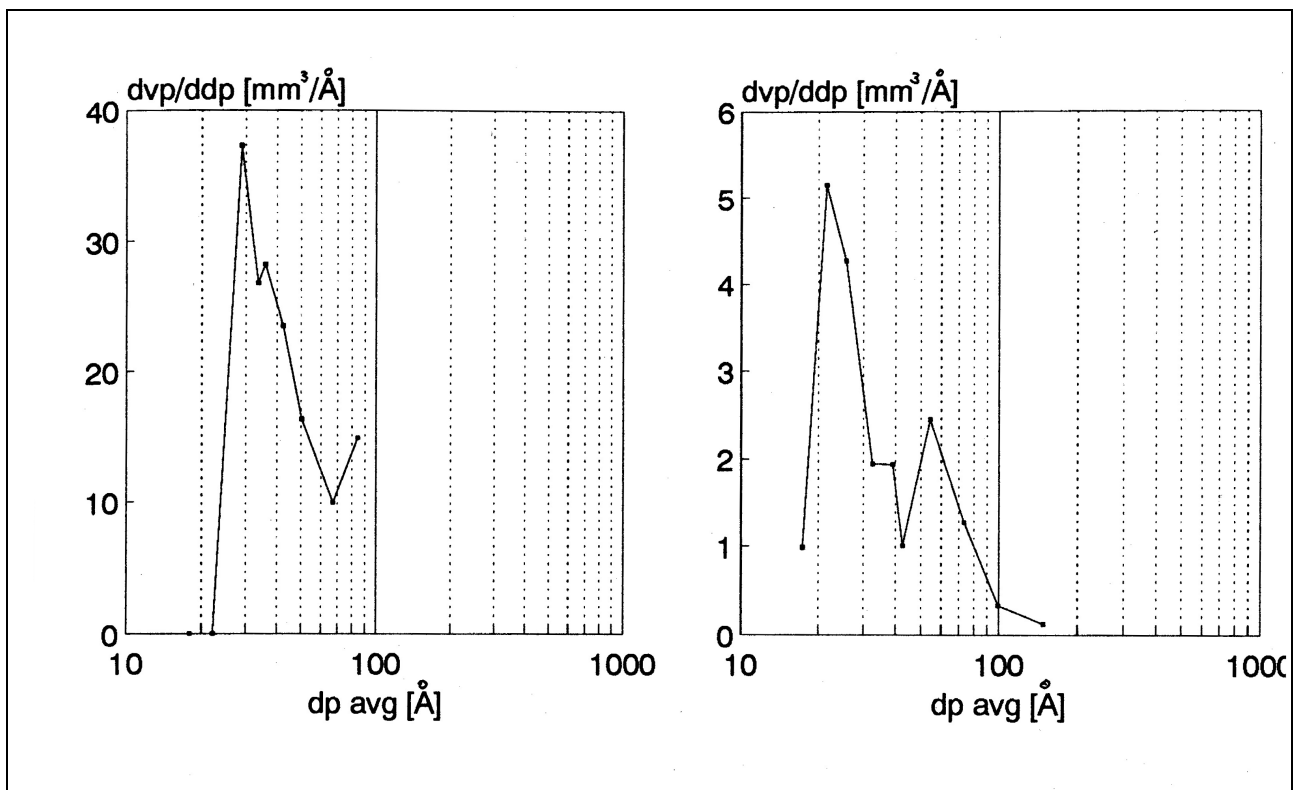


Abb. 21: Porenradienverteilung für frischen Calcit (links) und verwitterten Laaser Marmor (rechts) aus den Stickstoff-Desorptionsdaten nach der ROBERTS-Methode errechnet

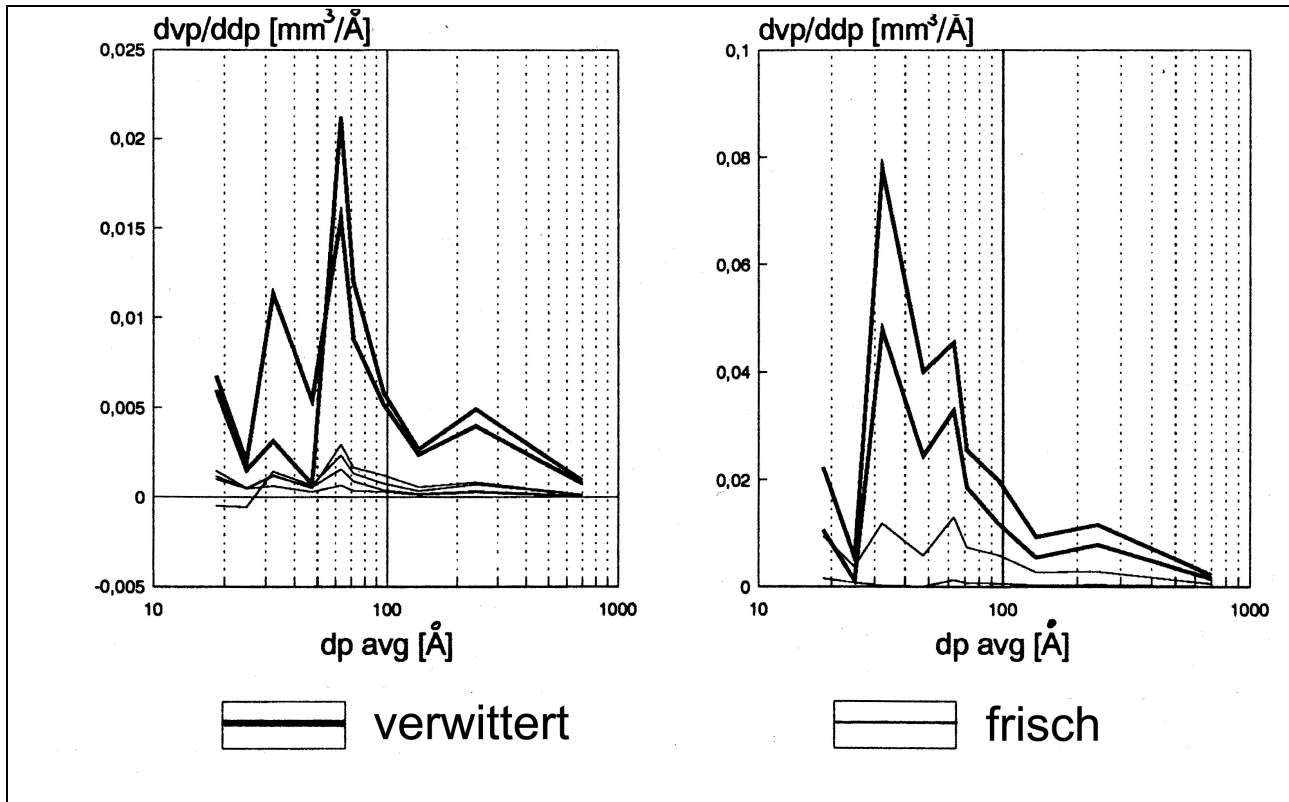


Abb. 22: Porenradienverteilung für frischen und verwitterten Carrara Marmor (links) und frischen und verwitterten Laaser Marmor (rechts) aus den Wasserdampf-Desorptionsdaten nach der ROBERTS-Methode errechnet. Die einzelnen Verteilungskurven entsprechen verschiedenen Einzelproben.

5 Ultraschallgeschwindigkeitsmessung

5.1 Grundlagen

Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen, deren Frequenz zu hoch ist, um noch vom menschlichen Ohr wahrgenommen zu werden, d.h. Schall mit einer Frequenz oberhalb von 18 kHz. Die Voraussetzung für die Anwendung von Ultraschall zur zerstörungsfreien Untersuchung von Werkstoffen wird mit der Entwicklung der ersten nach dem Impuls-Echo-Verfahren arbeitenden Ultraschallrisssdetektoren durch FIRESTONE in Amerika und SPROULE in England unabhängig voneinander nach dem zweiten Weltkrieg geschaffen [51].

Ende der fünfziger Jahre ist es der Verdienst MAMILLAN's, die Ultraschallgeschwindigkeitsuntersuchung als zerstörungsfreie Untersuchungsmethode in die Praxis die Natursteinbeurteilung und Denkmalpflege einzuführen [52].

In hinreichend ausgedehnten isotropen Medien treten bei der Ultraschallausbreitung zwei Wellentypen auf: *Kompressionswellen*, bei denen die Teilchenbewegung in Ausbreitungsrichtung erfolgt (Longitudinalwellen, v_l) sowie *Scherwellen*, bei denen die Teilchen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (Transversalwellen, v_s) schwingen. Der Anspruch auf hinreichend ausgedehnte Dimensionen des Körpers ist dann erfüllt, wenn die Ausdehnung des Testkörpers in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Schallwellen die Wellenlänge der Schallschwingung um den Faktor 1,5 überschreitet [53]. Bei begrenzten Körpern, wie z.B. einer Skulptur, kommen noch Oberflächenwellen und angeregte Eigenschwingungen hinzu. Die Wellentypen besitzen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten, wobei sich Kompressionswellen am schnellsten fortpflanzen. Bei den Messungen wurde der Signaleinsatz nach einem Ultraschallimpuls als Ankunftszeit (Laufzeit) t (μ s) der Longitudinalwelle p ausgewertet. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$v_l = \frac{l \cdot 10^3}{t_k} [m / s] \quad (G 1)$$

mit v_l = Longitudinalwellengeschwindigkeit (m/s)

l = Messdistanz (mm)

t_k = aufgezeichnete Transmissionszeit t_r -Totzeit t_0 . (μ s)

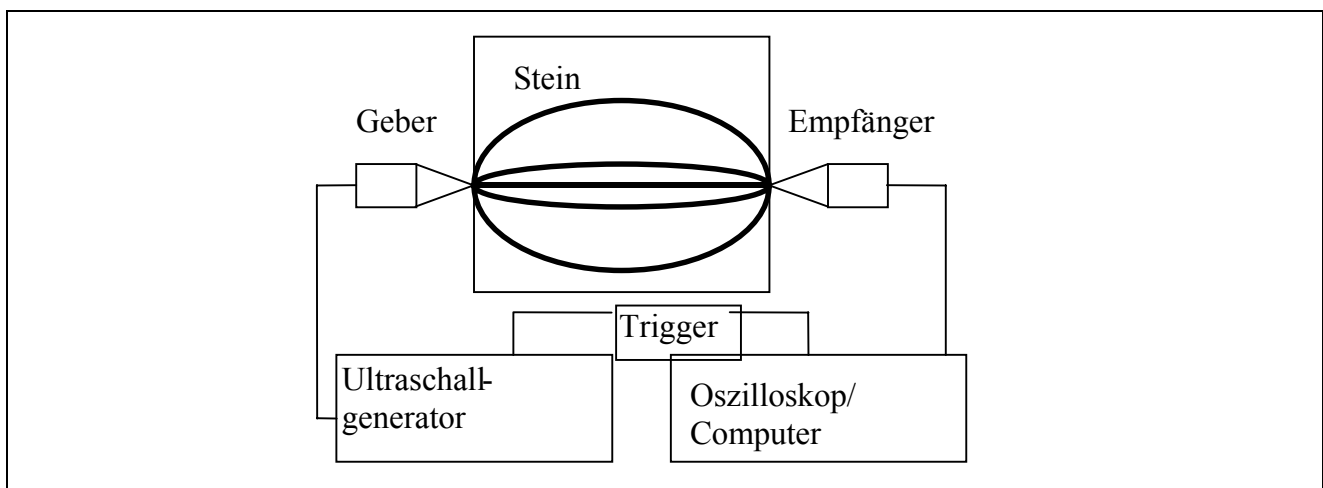


Abb. 23: Prinzip der Ultraschalltransmission

Für die Natursteindiagnose können Frequenzen zwischen 20 kHz und ca. 1 MHz benutzt werden, wobei aufgrund der stärkeren Schwächung höherer Frequenzen in verwitterten Materialien niedrigere Frequenzen zu bevorzugen sind.

Der dynamische E-Modul E_{dyn} (GPa, kN/mm²) wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_{dyn} = \rho_{roh} \cdot v_l^2 \cdot \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{(1 - \mu) \cdot 1000} \quad (G 2)$$

mit ρ_{roh} = Rohdichte (kg/m³) und
 μ = Poisson'sche Querdehnungszahl

Die Poisson'sche Querdehnungszahl μ kann nach folgender Gleichung approximativ berechnet, bzw. aus einem Nomogramm abgelesen werden [54]:

$$\mu = \frac{(v_l^2 - 2v_s^2)}{2 \cdot (v_l^2 - v_s^2)} \quad (G 3)$$

mit v_s = Scherwellengeschwindigkeit (m/s)

Für Marmore liegt die Poisson'sche Querdehnungszahl zwischen 0,2 und 0,35. Sie kann deshalb auch mit Hilfe von Literaturwerten vergleichbarer Gesteine abgeschätzt werden [55]. Für dolomitische Marmore liegt die Poisson'sche Querdehnungszahl etwas höher als für calcitische Marmore [56].

Longitudinalwellen- und Transversalwellengeschwindigkeit sind also Funktionen der elastischen Konstanten sowie der Umgebungsdichte, das heißt sie hängen von Lithologie, Porosität und der Sättigung des Porenraums mit einem Fluid, in der Regel Wasser, ab. Die Longitudinalwellengeschwindigkeit ist als Funktion der Dichte einiger ausgewählter Mineralien in **Abb. 24** wiedergegeben.

Die Gesamtlaufzeit des Ultraschalls im Gestein lässt sich nach [57] aus der Laufzeit der festen Gesteinsbestandteile und der Porenfüllung abschätzen:

$$\frac{1}{v_{Gestein}} = \frac{1 - N}{v_{Matrix}} + \frac{N}{v_{Pore}} \quad (G 4)$$

mit N = Porosität (Vol%)

Ultraschall pflanzt sich mit materialspezifischer Geschwindigkeit fort (**Tabelle 6**). Die Ultraschallgeschwindigkeit im Stein hängt also vor allem von der Dichte und von der Wassersättigung des Porenraums ab. Daraus können Rückschlüsse auf den generellen Erhaltungszustand gezogen werden.

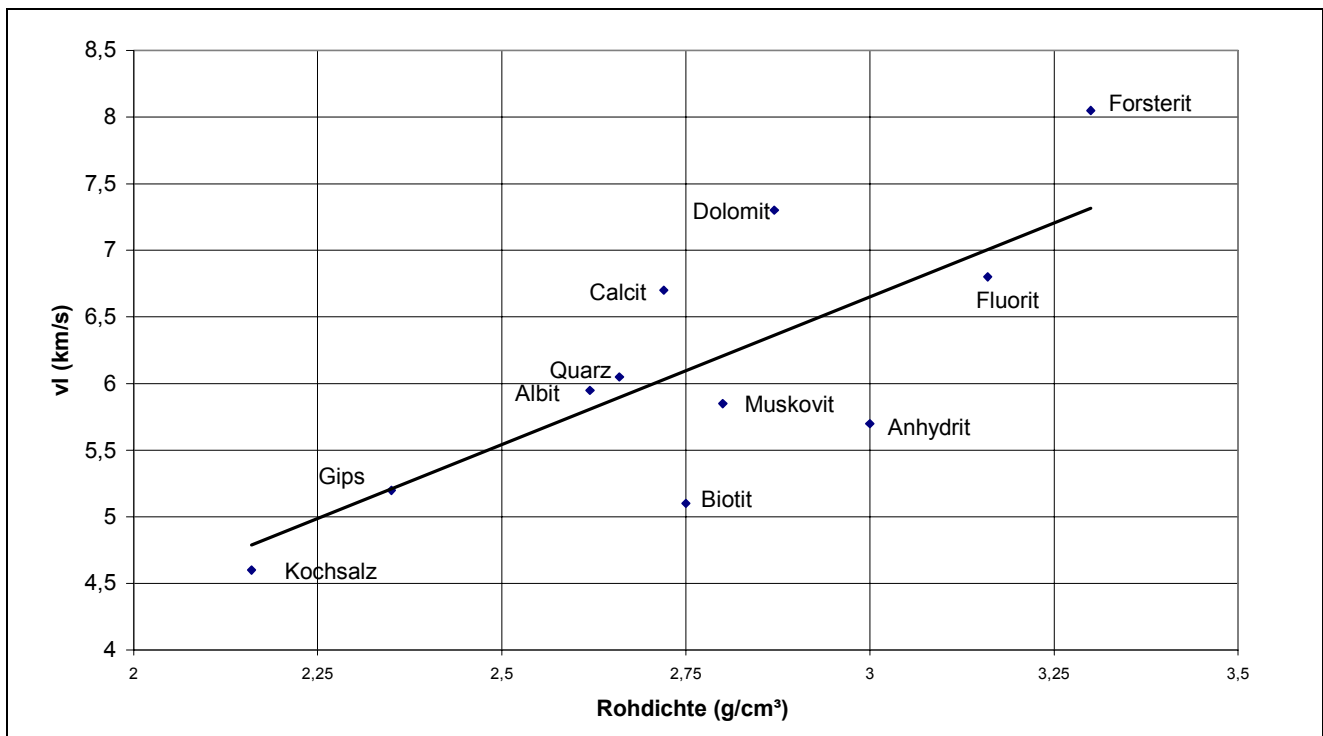


Abb. 24: Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) als Funktion der Dichte einiger ausgewählter Mineralien nach [58].

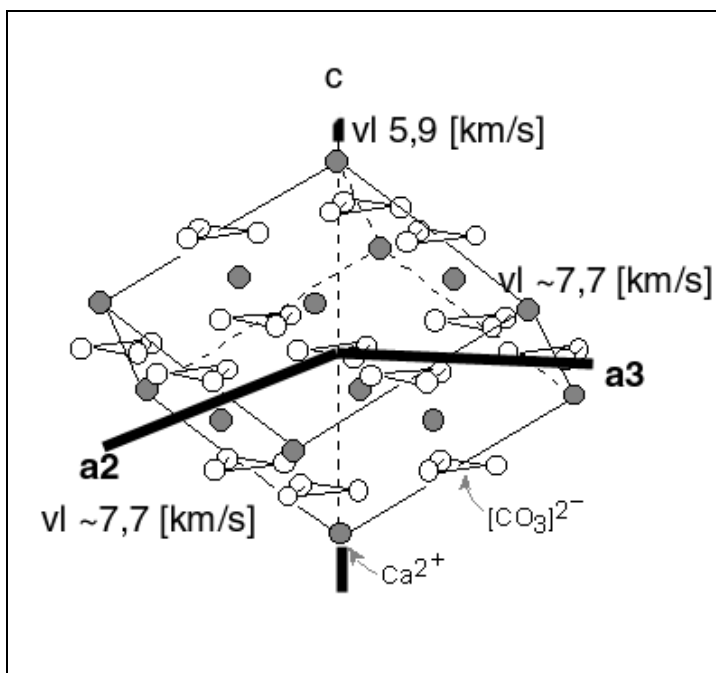


Abb. 25: Longitudinalwellengeschwindigkeit im Calcit-Einkristall in Richtung der kristallographischen Achsen nach [59].

Die besondere Eigenschaft des Calcits ist eine ausgeprägte Anisotropie seiner petrophysikalischen Eigenschaften (z.B. Ultraschallgeschwindigkeit, thermische Ausdehnung, Wärmeleitfähigkeit). So ist die Ultraschallgeschwindigkeit in den Ausbreitungsebenen senkrecht zur c -Achse deutlich erhöht (**Abb. 25**).

<i>Medium</i>	v_l (km/s)
Wasser	1.48
Luft	0.33
Beton	≈ 4
Sandstein	$\approx 2-3$
Kalkstein	$\approx 2-5$
Marmor (unverwittert)	≈ 6
Marmor (verwittert)	$\approx < 1-6$

Tabelle 6: Typische Ultraschallgeschwindigkeiten für ausgewählte Materialien

5.1.1 Die Entwicklung der Ultraschallmesstechnik zur zerstörungsfreien Schadenserfassung an Marmor und Kalkstein

Der Zusammenhang zwischen Festigkeit und Porosität auf der einen Seite sowie Ultraschallgeschwindigkeit auf der anderen Seite wird für Kalksteine von BOUINEAU [60] und KRTOLICA und CRNKOVIC [61] in den siebziger Jahren beschrieben. Dabei wird die Lagerung von Kalksteinen im Freien über einen Jahreszyklus, wie schon von PLINIUS SECUNDUS [62] erkannt und empfohlen, als ein effizientes Verfahren der beschleunigten Verwitterung von Bausteinen eingesetzt. Durch die zerstörungsfreie Ultraschallprüfung wird dann eine Qualitätskontrolle der für die Restaurierung des Šehitluci-Denkmal bei Banja Luka verwendeten Kalksteine durchgeführt. BOUINEAU stellt erstmals am Beispiel der Vénus de Marsy im Schlosspark von Versailles die Ultraschallgeschwindigkeitsmessung als ein Mittel zur Beurteilung des Erhaltungszustands von Marmorskulpturen vor [60].

Das insbesondere von den Werkstoffwissenschaften übernommene und auf Marmor mit zu hohen Frequenzen von ca. 1 MHz angewendete Impuls-Echo-Verfahren [14, 63] spielt inzwischen in der konservierungswissenschaftlichen Praxis keine Rolle mehr. Für die Natursteindiagnostik sind niedrigere Frequenzen erforderlich [64]. Im Gegensatz zu Annahmen [65], die die Aussagefähigkeit der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l im Vergleich zu anderen Ultraschallparametern wie der Amplitude, der Pulsdauer oder der Energie als beschränkt angesehen haben, hat sich v_l mit allen Einschränkungen, die bei der Interpretation zu beachten sind, als einfach und schnell zu bestimmender Parameter in der konservierungswissenschaftlichen Praxis durchgesetzt.

Anfang der achtziger Jahre führt CHIESURA umfangreiche Ultraschalluntersuchungen an verschiedenen antiken Objekten, so an drei Marmorsäulen des Tempio dei Castori auf dem römischen Forum [66], sowie an der Trajansssäule und dem Argentari-Bogen durch [67]. Dabei konnte u.a. der monolithische Aufbau der Trommeln der Trajansssäule nachgewiesen werden.

Mit seinen Arbeiten und Ultraschallmessungen an den Marmorkunstwerken in Potsdam-Sanssouci führt KÖHLER 1988 den Begriff der „Radikalen Strukturzerstörung“ des Kornverbands im Inneren von Marmorskulpturen in die wissenschaftliche Diskussion ein [68]. Gleichzeitig wird durch Berücksichtigung der Anisotropie das Messverfahren für die Anwendung in der Denkmalpflege durch U. ZEZZA in Norditalien weiterentwickelt [69]. U. ZEZZA führt umfassende Untersuchungen an Candoglia Marmor u.a. am Mailänder Dom und Crevola Marmor durch und

kommt dabei zu der Schlussfolgerung, dass in Kenntnis der Anisotropie des Marmors, sowie der Ultraschallgeschwindigkeit für den intakten Marmor eine Schadenserfassung ausschließlich mit Ultraschalltechnik möglich ist [70].

Die Untersuchungen an den Marmorsäulen im Löwenhof der Alhambra [71], teilweise in indirekter Oberflächentechnik durchgeführt, sowie an den Marmorsäulen des Kreuzgangs von Saint Trophime in Arles [72] zeigen das Potential der Ultraschallmesstechnik, zur Aufklärung besonderer pathologischer Situationen beizutragen.

5.1.2 Korrelation zu anderen physiko-mechanischen Parametern

Es besteht eine signifikante Korrelation zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Porosität [73], bzw. kapillarer Wasseraufnahme [74] für Marmor und auch für Kalkstein [60]. Schließlich wurden auch Festigkeits/Ultraschallgeschwindigkeitskorrelationen für Marmor [75, 112] und Kalkstein [76] aufgestellt.

Für verschiedene Kalksteine wurden lineare Korrelationen von Ultraschallgeschwindigkeit zu Druckfestigkeit, Porosität und Dichte gefunden [77, 78, 94].

Auch für Sandstein wurden entsprechende Korrelationen wenigstens mit deutlich höherer Streuung gefunden [79]. Eine positive Korrelation zwischen der Rückprallhärte (Schmidt-Hammer) und der Ultraschallgeschwindigkeit konnte QUEISSER für verschiedene Sandsteine aus dem Bamberger Raum finden [80]. GEMBAL weist darauf hin, dass Defekte im Naturstein eine gewisse Größenordnung ($> \text{Messlänge}/5$) überschreiten müssen, um durch die Ultraschalllaufzeitmessung detektiert werden zu können [81].

Der Einfluss von adsorbierter Feuchte auf die Ultraschallgeschwindigkeit ist für Kalkstein [82] und Marmor [83] porositätsabhängig und liegt z.B. für Marmor zwischen ca. 5 und 30 %. Kalkstein zeigt eine lineare Zunahme der Ultraschallgeschwindigkeit mit zunehmender Sättigung bis zu 35%. Bei Sandsteinen kommt es mit Zunahme des Feuchtegehalts offensichtlich in Abhängigkeit von dem Tongehalt zuweilen zu einer Erniedrigung der Ultraschallgeschwindigkeit.

Generell nimmt die Ultraschallgeschwindigkeit eines Gesteines im Laufe der Verwitterung ab. Unverwitterter Carrara Marmor ist durch Ultraschallgeschwindigkeiten zwischen 5 und 6 km/s charakterisiert. Mit zunehmender Vergrößerung des Porenraums sinkt die Ultraschallgeschwindigkeit im Verlauf des Verwitterungsprozesses. Eine kritische Gefügeschädigung wird bei Geschwindigkeiten um 2 km/s und darunter erreicht. Dann sollte eine Skulptur nicht mehr ohne vorherige Festigung bewegt werden. Ultraschallgeschwindigkeiten unter 1,5 km/s werden als Zeichen einer strukturellen Auflösung interpretiert.

Empirische Schadensklassifikationen wurden von KÖHLER [89] und GALAN et al. [71] entwickelt und sind in **Tabelle 7** wiedergegeben. Für Kalksteine gilt analog, dass mit zunehmender Rissbildung die Ultraschallgeschwindigkeit deutlich absinkt. Für Schaumkalke geben FITZNER und HEINRICHS eine vergleichbare Schadensklassifikation [84]. Dabei spielen absandende Bereiche mit erhöhter Porosität oft nur eine untergeordnete Rolle.

Über Transmissionsmessungen hinaus findet die Ultraschallmesstechnik heute Anwendung bei der zerstörungsfreien Bestimmung der Tiefenausdehnung von Verwitterungszonen oder der Abschätzung von Risstiefen [75, 85, 86, 87,]. Dabei kommt das bereits von BOUINEAU [60] in seinen Grundlagen beschriebene Auswertungsverfahren von Distanz-Laufzeitdiagrammen nach dem

Snellius'schen Brechungsgesetz zum Einsatz. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens geben FACAOARU und LUGNANI [88].

v_l (km/s) nach KÖHLER [89]	Beschreibung	v_l (km/s) nach GALAN et al. [71]	Beschreibung	Schadenskategorie
$v_l > 4,5$	frisch	$v_l > 4$	sehr gut	0
$3,0 < v_l \leq 4,5$	zunehmend porös	$3,5 \leq v_l \leq 4$	gut	1
$2,0 < v_l \leq 3,0$	absandend	heterogen gemischt	mittel	2
$1,0 < v_l \leq 2,0$	brüchig	$2 < v_l < 3,5$	schlecht	3
$v_l \leq 1,0$	zerfallen	$1 < v_l < 2$	sehr schlecht	4

Tabelle 7: Frühe Versuche einer Zuordnung der durchschnittlichen Longitudinalwellengeschwindigkeit zu Schadenskategorien für Marmor

5.1.3 Die Ultraschallgeschwindigkeitsmessung für die Überprüfung von Festigungsbehandlungen

Eine wichtige Anwendung der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung ist die Kontrolle von Festigungsbehandlungen, sowohl an Prüfkörpern im Labor, als auch in-situ. Der wichtigste Vorteil liegt im Gegensatz zu allen herkömmlichen Festigungsmessungen im zerstörungsfreien Charakter der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung. Proben und Kunstwerke können problemlos vor und nach restauratorischen Interventionen, vor oder nach künstlicher Alterung bzw. offener Bewitterung untersucht werden.

Frühe Untersuchungen von Festigungsbehandlungen an Marmor und Kalkstein mit Hilfe der Ultraschallmesstechnik werden seit Ende der siebziger Jahre durchgeführt [90]. Nicht immer konnte dabei eine lineare Korrelation zwischen der Steigerung der mechanischen Festigkeit und der Longitudinalwellengeschwindigkeit gefunden werden [91]. Insbesondere für Marmor aber wurden später häufig gute Korrelationen zwischen Mittelaufnahme, Festigkeit und Longitudinalwellengeschwindigkeit gefunden [92, 93, 95]. An andalusischen Kalksteinen fanden VILLEGAS et al., dass Festigungsbehandlungen zu einer Oberflächenverfestigung führen, die sich in der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung mit niedrigeren Inkrementen als z.B. in der Rockwell-Härte manifestiert [94].

VERGÈS-BELMIN et al. zeigten, dass es auch unter guten Laborbedingungen nicht leicht möglich ist, mit herkömmlichen kapillaren Festigungstränkungen die Longitudinalwellengeschwindigkeit von stark verwittertem Marmor auf Werte über 3 km/s anzuheben [95]. Auch bei der Überprüfung von in-situ durchgeführten Festigungen an Marmor wurden diese Beobachtungen bestätigt [96]. Das IBACH-Verfahren der Acrylharzvolltränkung führt aufgrund des hohen Eindringvermögens des Methylmethacrylats unter Einwirkung von Vakuum und Druck zu deutlich höheren Longitudinalwellengeschwindigkeiten zwischen 4 und 6 km/s [97].

Die Ultraschallgeschwindigkeitsmessung kann auch dazu herangezogen werden, Eindringtiefen von Festigungsmitteln an Bohrkernen zu bestimmen [86, 98]. Dabei konnte für verschiedene französische Kalksteine eine sehr gute Korrelation mit der biaxialen Biegezugfestigkeit nachgewiesen werden [99].

Die Steigerung der Longitudinalwellengeschwindigkeit entspricht einer Füllung des Porenraums. Ob diese Füllung immer einem Festigkeitszuwachs gleichkommen muss und welchen Einfluss dabei die chemische Natur des Festigungsmittels hat, diese seit Beginn [90] aufgeworfenen Fragen bedürfen weiterer Untersuchung [100].

5.1.4 Ultraschalltomographie

Die Ultraschalltomographie versucht mit größtmöglicher Auflösung den numerischen Wert der Longitudinalwellengeschwindigkeit in jeder Zone eines horizontalen Querschnitts des untersuchten Steinblocks zu ermitteln. Die im Inneren eines Steinblocks auftretenden Ultraschallgeschwindigkeiten sind einer direkten Messungen nicht zugänglich.

Das Ziel der Messungen ist eine zuverlässige Einschätzung des Erhaltungszustands, insbesondere auch die Prüfung, inwieweit sich oberflächlich sichtbare Makrorisse in das Gesteinsinnere erstrecken oder miteinander verknüpft sind. In der Praxis beginnt die Erstellung eines Tomogramms mit der Transmission und Aufzeichnung einer Vielzahl von Schallimpulsen durch das Objekt von Positionen aus, deren Koordinaten genau bekannt sind. Nach der Aufzeichnung der Transmissionssignale erfolgt deren Analyse zur Bestimmung der Transitgeschwindigkeit der Ultraschallwellen.

Dabei wird auf unterschiedliche Algorithmen zur Auswertung zurückgegriffen. Bei der spekulativen Annahme einer zentrosymmetrischen Kernverwitterung kann man mit einem einfachen Algorithmus zu tragfähigen Schlussfolgerungen auf den Verwitterungszustand kommen [101]. Dieses Verfahren darf aber, schon allein aufgrund der zu geringen Anzahl der Messstrecken nicht mit der hier beschriebenen Ultraschalltomographie verwechselt werden.

Weitere tomographische Studien wurden u.a. von SIEGISMUND et al. [102] für Säulen am Marmoralais in Potsdam vorgestellt. Hier kam ein Algorithmus zur Verwendung, der im Gegensatz zu dem hier vorgestellten Verfahren ausschließlich von linearen Schallwegen ausgeht [103]. Mit nur 16 Messpunkten ist auch hier das Raster für eine genaue tomographische Auswertung zu grob gewählt.

Ein interessanter Messaufbau für die Tomographie an Bohrkernen mit sieben simultan arbeitenden Empfängern wurde von MAYER et al. [104] vorgestellt. Dieses Verfahren, wenngleich wünschenswert aufgrund der großen Zeitersparnis, stellt hohe Anforderungen an die Beschaffenheit der Probenoberfläche und dürfte vorläufig bei in-situ Messungen an Kunstwerken nicht zur Anwendung kommen, da dort Probleme der Ankopplung oder die Auswahl geeigneter Messpunkte bei jeder einzelnen Messung beachtet werden müssen.

Der von CÔTE et al. [105, 106, 110] entwickelte iterative Algorithmus RAI-2D hat demgegenüber entscheidende Vorteile:

In seinen Grundlagen ist er dem klassischen SIRT-Algorithmus [107] vergleichbar. Der Hauptunterschied liegt darin, dass in RAI-2D während des iterativen Prozesses eine spezielle Fläche, die sogenannte „Einflusszone“ anstatt der quadratischen Blöcke des Gitters herangezogen wird, um die sie passierenden Schallwege auszuwählen, die zur Abschätzung der Geschwindigkeit an einem bestimmten Punkt beitragen. Für zwei-dimensionale Rekonstruktionen hat diese Einflusszone die Form einer kreisrunden Scheibe. Der Radius dieser Scheibe ist einer der zu variierenden Parameter des Prozesses. So hat die Wahl des für das „Ray-Tracing“ notwendigen Gitters nunmehr keinen Einfluss mehr auf die Auflösung der Schätzung. Zusätzlich können die

Schallwege innerhalb der Einflusszone gewichtet werden, d.h. zentrale Schallwege gehen mit höherer Wichtung in die Rechnung ein als nur tangentielle.

Ein weiterer wichtiger Unterschied vom klassischen SIRT betrifft das Ray Tracing selbst: Ursprünglich wurden diese Algorithmen für medizinische Anwendungen mit Röntgenstrahlen konzipiert, deren Wege durch den menschlichen Körper durchaus als gerade Linien angenommen werden dürfen. Aufgrund der hier aber zu erwartenden hohen Geschwindigkeitsunterschiede und Materialdiskordanzen wird vereinfachend angenommen, dass die Schallwege auf Kreissegmenten laufen. Nachdem zwei Punkte des Kreises bereits definiert sind (nämlich die Positionen von Geber und Empfänger) muss nur noch ein Parameter optimiert werden, um die Kreisbahn zu finden, die der kürzesten Laufzeit entspricht.

Es ist der Verdienst von CÔTE und ABRAHAM [106], dieses Verfahren in die Praxis der Denkmalpflege eingeführt zu haben [108]. Es ist auch an Sand- und Kalksteinen inzwischen vielfach und erfolgreich zur Schadenserfassung, bzw. der Überprüfung von Konservierungsmaßnahmen eingesetzt worden [87].

Die Ultraschalltomographie wird zunehmend als zerstörungsfreie Untersuchungsmethode auch für große Bauwerke, wie z.B. zur Überprüfung von herkömmlichen Injektionssicherungen am Glockenturm der Kathedrale von Chioggia in Italien [109] oder am Pont Neuf in Paris [110] herangezogen.

Vereinfacht kann man die Errechnung einer Ultraschalltomographie in 3 Hauptschritte zusammenfassen:

1. Auswahl der Messpunkte, Lokalisierung und Messung der Ultraschalllaufzeit zwischen allen möglichen Kombinationen (**Abb. 26**)
2. Optimierte Errechnung der wahrscheinlichsten Schallwege (**Abb. 27** unten)
3. Berechnung der Ultraschallgeschwindigkeitsverteilung im untersuchten Querschnitt mit variabler Orts- und Geschwindigkeitsauflösung (**Abb. 27** oben)

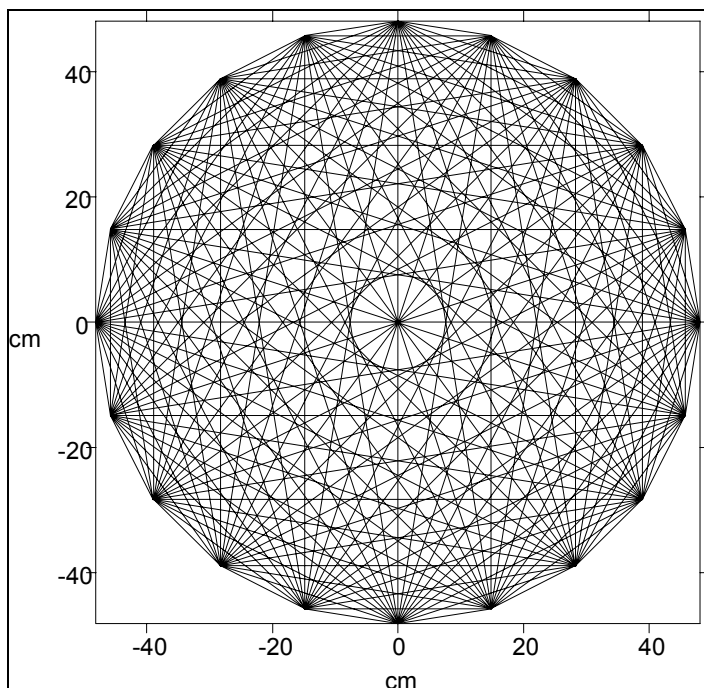


Abb. 26: Schritt 1: Lokalisierung der einzelnen Messpunkte

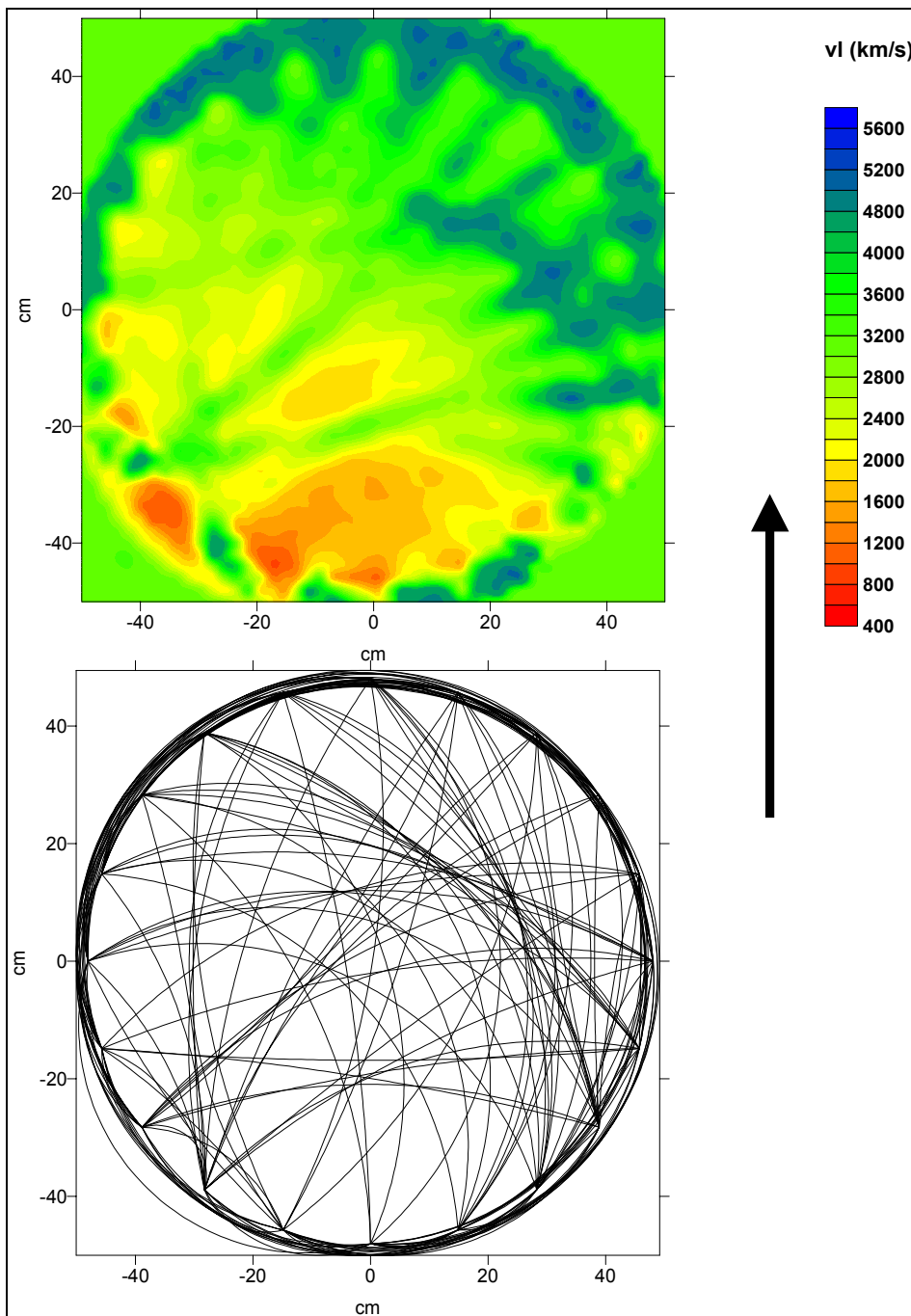


Abb. 27: unten: Schritt 2: Berechnung der Schallwege; oben: Schritt 3: Berechnung der Ultraschallgeschwindigkeitsverteilung (Tomographie)

5.2 Experimentelles

5.2.1 Transmissionsmessung

Als Messgerät wurde ein tragbares USG 20 (Fa. Krompholz, Geotron-Elektronik, Pirna) mit piezokeramischem 46 kHz-Geber (UPG 46-T) und universellem Tastempfänger (UPE-T) verwendet. Geber und Empfänger sind zur Erhöhung der lokalen Messgenauigkeit mit punktförmig ausgebildeten Spitzen versehen. Bei den Messungen im Labor wurde ein piezokeramischer 250 kHz-Geber (UPG 250) verwendet. Die Totzeit als in Geber- bzw. Nehmerböden entstehende Verzögerung t_0 beträgt zwischen $6,1 \mu\text{s}$ (46 kHz) und $1,2 \mu\text{s}$ (250 kHz). Als Kopplungsmedium diente ein dauerelastisches Silikondichtmittel (Plastik-Fermit). Durch Vorlegen einer

Polyethylenfolie wurde ein direkter Kontakt des Dichtmittels mit der Steinoberfläche verhindert. Die Messgenauigkeit der Einzelmessung kann bei in-situ Messungen erfahrungsgemäß mit +/- 10% angenommen werden.

Zur genauen Bestimmung der Schwerwellengeschwindigkeit wurden die piezokeramischen Transversalprüfköpfe UPG-S/U, die für die Erregung eines hohen Scherwellenanteils optimiert sind, herangezogen, wobei die Geberfrequenz sowie die Anordnung der Prüfköpfe zueinander während der Messung variiert werden können, um ein möglichst deutliches Bild des Einsatzes der Transversalwelle als erste Unstetigkeit im gleichmäßigen Verlauf der Longitudinalwelle im Oszilloskop zu erreichen. Durch die besonderen Anforderungen insbesondere an die Querausdehnung der Proben, kommt die Bestimmung der Schwerwellengeschwindigkeit für Messungen an Kunstwerken in der Regel nicht in Frage.

Es wurden 47 Marmorkunstwerke in Europa untersucht. Die in Transmissionstechnik untersuchten Marmorskulpturen wurden in den verschiedenen Schadensklassen zugeordneten Farben kartiert. (s. 6.3).

5.2.2 Ultraschalltomographie

An zwei Marmorkunstwerken wurde exemplarisch eine Ultraschalltomographie durchgeführt. Die Büste von Ernest von Grossi in den Anlagen am Sendlinger Torplatz in München wurde vor und nach der Konservierung mit dem IBACH-Verfahren der Acrylharzvolltränkung untersucht. Die von fortgeschrittener Innenverwitterung betroffene Büste von Pompejus aus dem Schlosspark von Archangelskoe (Russland) wurde ebenfalls in zwei Ebenen untersucht.

Dabei wurde die Longitudinalwellengeschwindigkeit zwischen ca. 20 Meßpunkten für alle möglichen Kombinationen gemessen. Schließlich wird der wahrscheinlichste Schallweg mit Hilfe eines iterativen Algorithmus (RAI-2D, [110]) errechnet. Die Darstellung der Tomogramme erfolgt in Konturplots.

Neben den tomographischen Konturplots der Ultraschallgeschwindigkeit werden auch die errechneten Laufwege der Schallimpulse in Diagrammen dargestellt. Diese Abbildungen verdeutlichen die Auflösung und die Genauigkeit der Messungen: Regionen mit einer hohen Strahldichte sind von einer hohen Genauigkeit der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung charakterisiert, während Regionen mit weniger Strahlkreuzungspunkten eine entsprechend höhere Unsicherheit der Geschwindigkeit aufweisen. Im Zusammenhang damit steht, dass eine höhere Ortsauflösung nur auf Kosten einer geringeren Genauigkeit bei der Geschwindigkeitsbestimmung erreicht werden kann. Das gleiche gilt natürlich auch umgekehrt.

5.3 Ergebnisse

Für Carrara Marmor besteht eine gute Korrelation zwischen wasserzugänglicher Porosität N (%) und Ultraschallgeschwindigkeit (**Abb. 28**), die nach folgender Gleichung beschrieben werden kann.

$$N(\%) = \frac{1}{1,41933 \cdot v_l - 0,90662} \quad \text{G 5}$$

Die gefundene Korrelation unterscheidet sich damit deutlich von der von KÖHLER gefundenen Formel ($N \% = 11,8/v_l^2$) [112]. Die erhaltene Korrelation entspricht eher den von O'CONNEL und BUDIANSKY [111] aufgestellten theoretischen Vorhersagen für eine extrem niedrige „aspect ratio“ von 0,005. Nach [59] ist dieses Verhältnis, welches sich aus dem Quotienten von Poreneingangsdurchmesser und lateraler Ausdehnung der Risse zusammensetzt, bei einem

Maximum in der Porenradienverteilung um 1 μm und der durchschnittlichen Kornlänge von 150 μm im Carrara Marmor, vorausgesetzt die Risse sind hauptsächlich interkristallin angelegt, durchaus plausibel.

Analog ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Rohdichte ρ_{roh} (g/cm^3) nach RILEM I.2 und der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für Carrara Marmor (**Abb. 29**):

$$\rho_{roh} = 2,74 - \frac{0,0772939}{v_l} \quad (\text{G } 6)$$

Auch der Wasseraufnahmekoeffizient, der sog. **W-Wert**, der für Marmore relativ niedrig liegt, ist ein porositätsbezogener Gesteinsparameter, wie auch der Wassereindringkoeffizient, der sog. **B-Wert**. Die gute Korrelation zwischen W-Wert und Ultraschallgeschwindigkeit, wie sie in **Abb. 30** für vier verschiedene Marmore (Carrara, Laas, Ekeberg und Pentelischer Marmor) wiedergegeben ist, ist daher nicht überraschend.

Zum Vergleich dazu sind für den französischen Kalkstein Migné-les-Lourdines in **Abb. 31** und **Abb. 32** die entsprechenden Daten für eine Korrelation für die Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) auf der einen, sowie Porosität N (%) und Rohdichte ρ_{roh} (g/cm^3) auf der anderen Seite dargestellt, die in dem engen von dem Kalkstein umschriebenen Bereich einen linearen Verlauf hat:

$$N(\%) = -6,0645 \cdot v_l + 46,123 \quad (\text{G } 7)$$

$$\rho_{roh} (\text{g} / \text{cm}^3) = 0,1656 \cdot v_l + 1,4531 \quad (\text{G } 8)$$

Zwischen den drei Parametern gelten für den Kalkstein Migné-les-Lourdines hohe Korrelationskoeffizienten (**Tabelle 8**), sogar höher als für den Zusammenhang der kapillaren Größen **B-Wert** und **W-Wert**. Auch mit dem Sättigungskoeffizienten oder der Verdampfungsrate besteht keine lineare Korrelation.

	Porosität N (%)	Porosität N_{72} (%)	Rohdichte ρ_{roh} (g/cm^3)	Reindichte ρ_{rein} (g/cm^3)	Sättigungs-koeffizient	v_l (km/s)	Δw_{evap} ($\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$)	W-Wert ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \sqrt{\text{h}})$)	B-Wert ($\text{cm}/\sqrt{\text{h}}$)
Porosität N (%)	1,00								
Porosität N_{72} (%)	0,95	1,00							
Rohdichte ρ_{roh} (g/cm^3)	-1,00	-0,95	1,00						
Reindichte ρ_{rein} (g/cm^3)	0,05	-0,02	0,03	1,00					
Sättigungskoeffizient	-0,12	0,19	0,10	-0,21	1,00				
v_l (km/s)	-0,85	-0,84	0,86	0,11	-0,02	1,00			
Δw_{evap} ($\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$)	0,15	0,24	-0,16	-0,20	0,23	0,10	1,00		
W-Wert ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \sqrt{\text{h}})$)	0,42	0,51	-0,43	-0,10	0,32	-0,39	0,47	1,00	
B-Wert ($\text{cm}/\sqrt{\text{h}}$)	0,21	0,27	-0,20	0,11	0,21	-0,19	-0,10	0,63	1,00

Tabelle 8: Korrelationskoeffizienten zwischen einzelnen physiko-mechanischen Parametern für Kalkstein Migné-les-Lourdines.

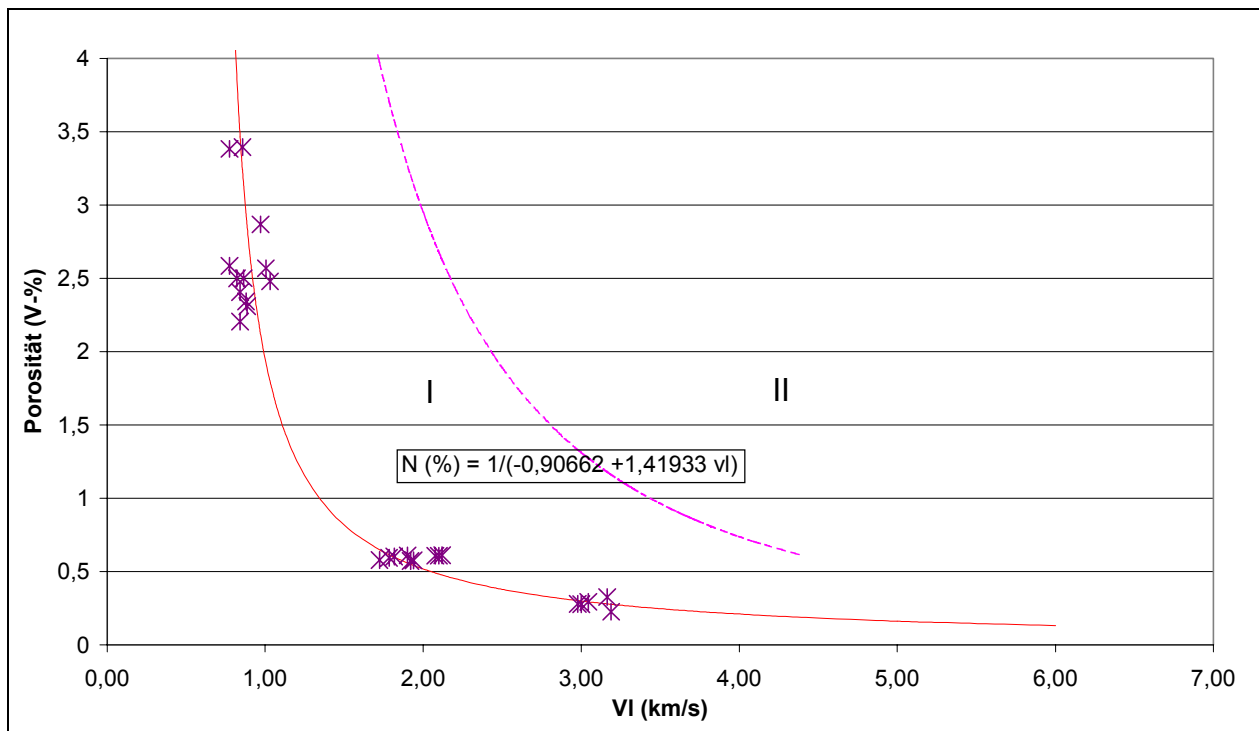


Abb. 28: Korrelation zwischen Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) und Porosität N (Vol-%) für Carrara Marmor (I) im Vergleich zu den Angaben von KÖHLER II [112].

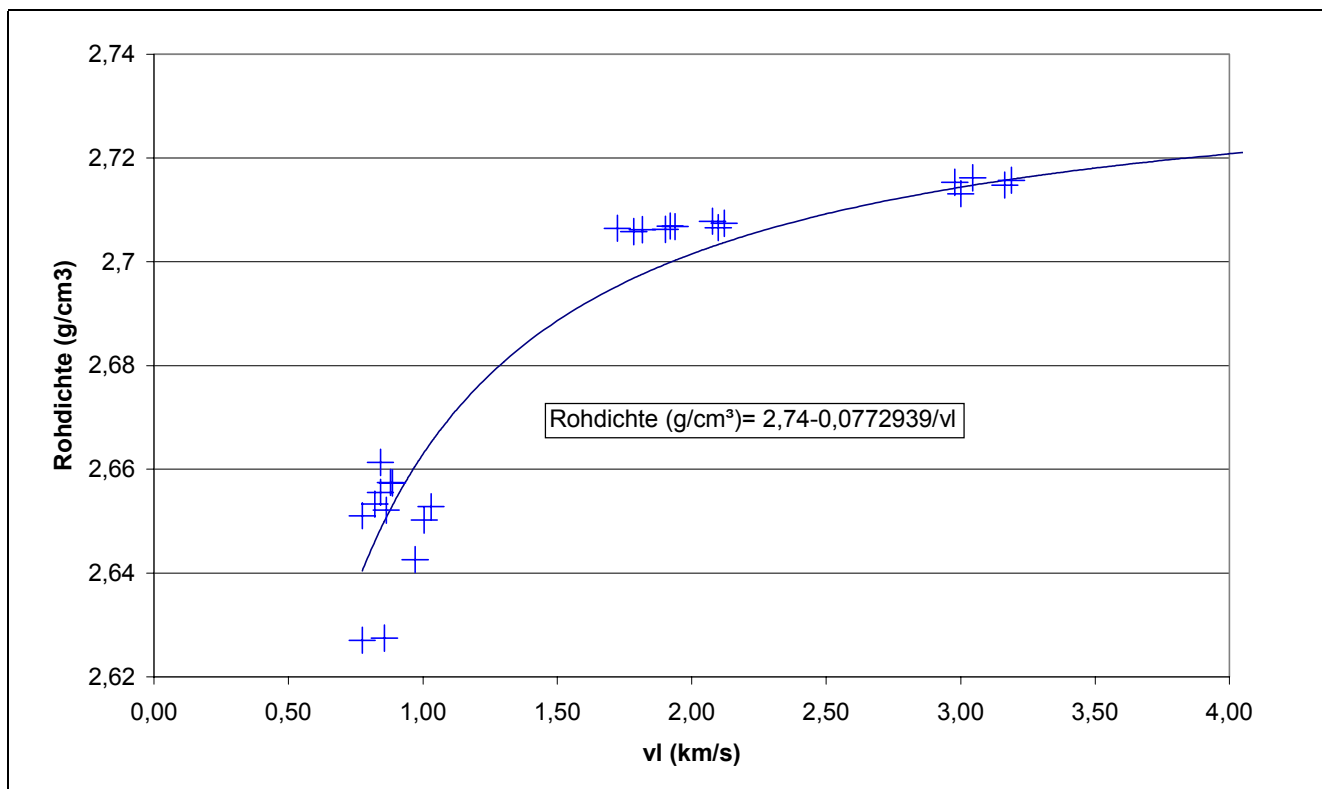


Abb. 29: Korrelation zwischen Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) und Rohdichte ρ_{roh} nach RILEM I.2 für Carrara Marmor

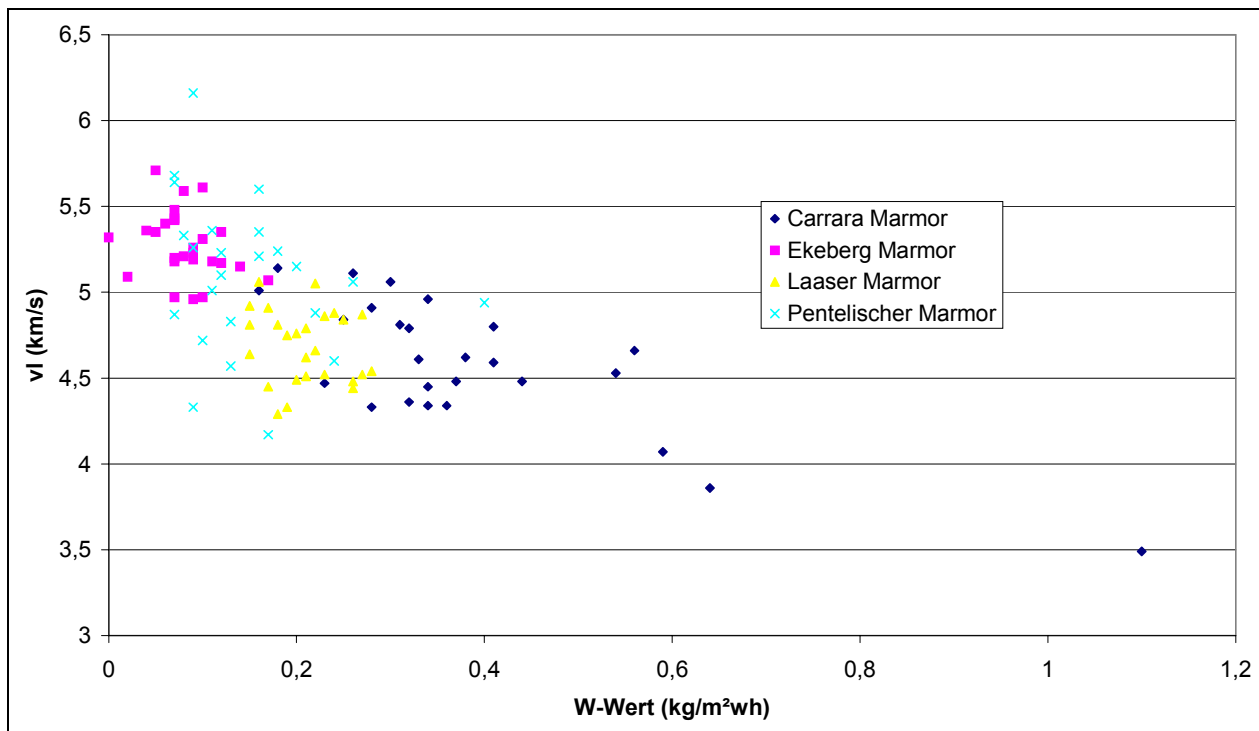


Abb. 30: Korrelation zwischen W -Wert ($\text{kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$) und Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für ausgewählte Marmore

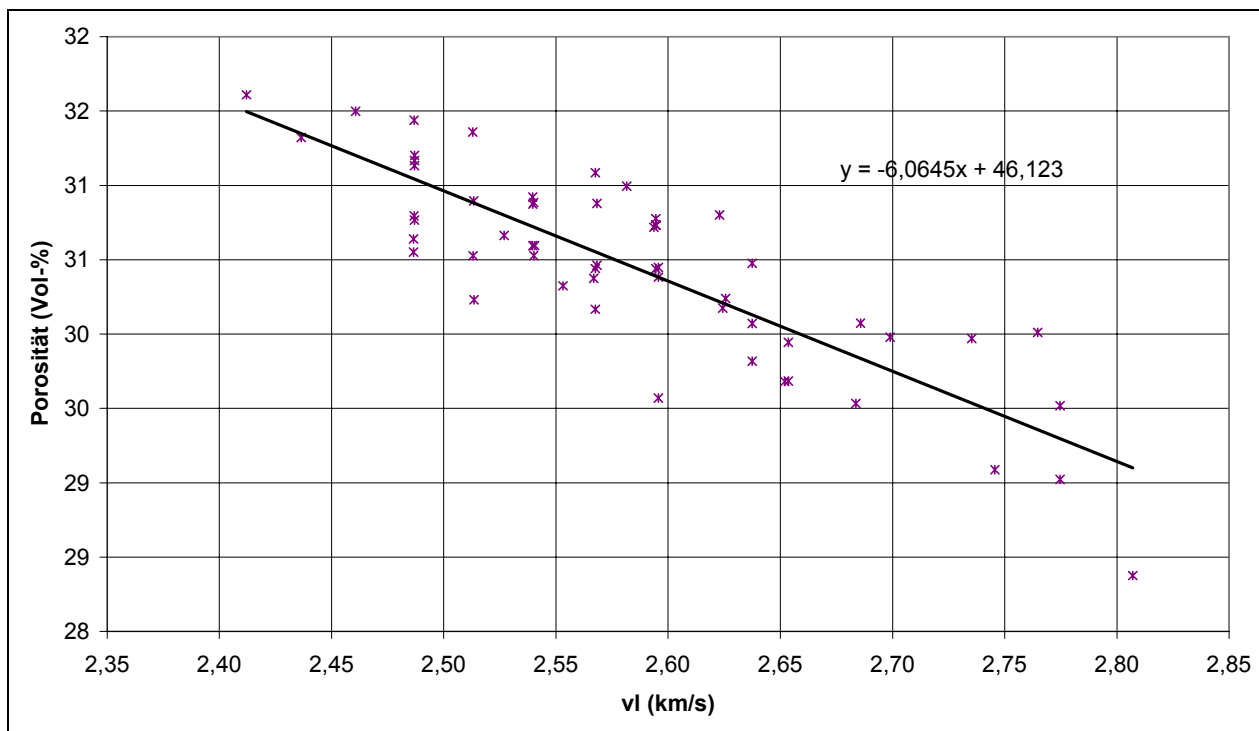


Abb. 31: Korrelation zwischen Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) und wasserzugänglicher Porosität N (Vol-%) nach RILEM I.1 für den französischen Kalkstein „Migné-les-Lourdines“

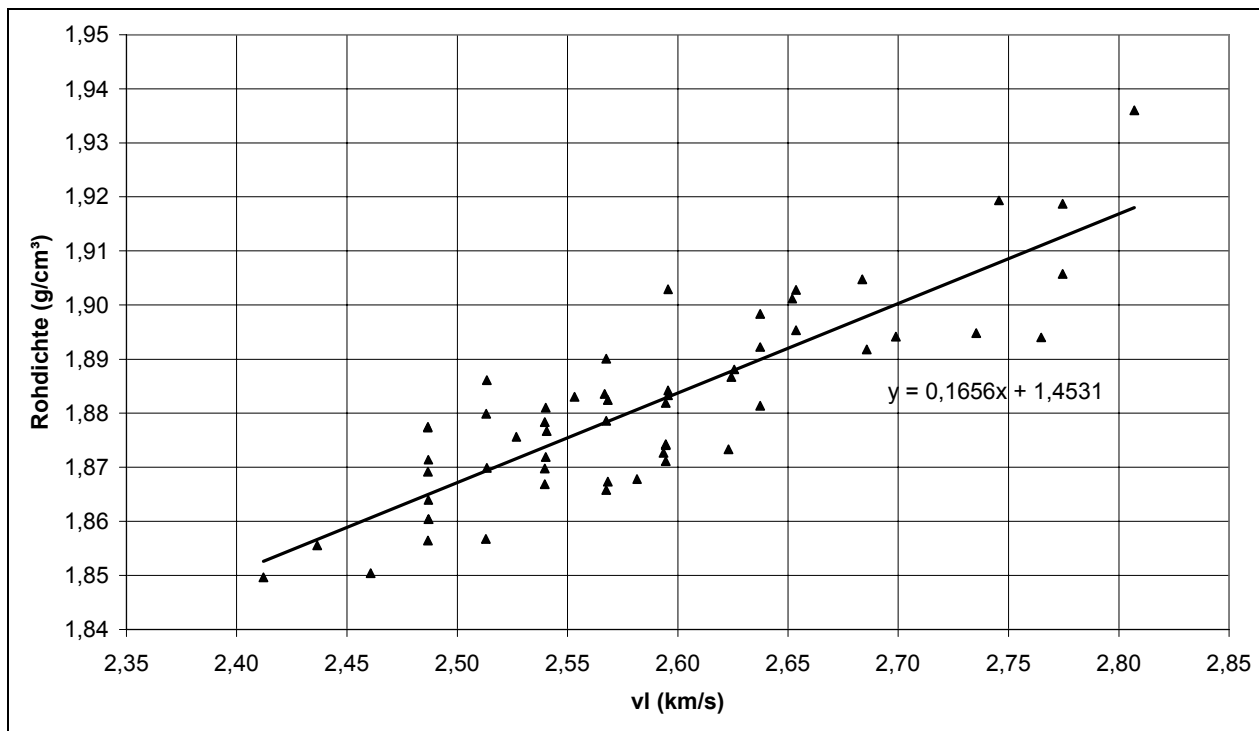


Abb. 32: Korrelation zwischen *Longitudinalwellengeschwindigkeit* v_l (km/s) und Rohdichte ρ_{roh} (g/cm³) nach RILEM I.2 für den französischen Kalkstein „Migné-les-Lourdines“

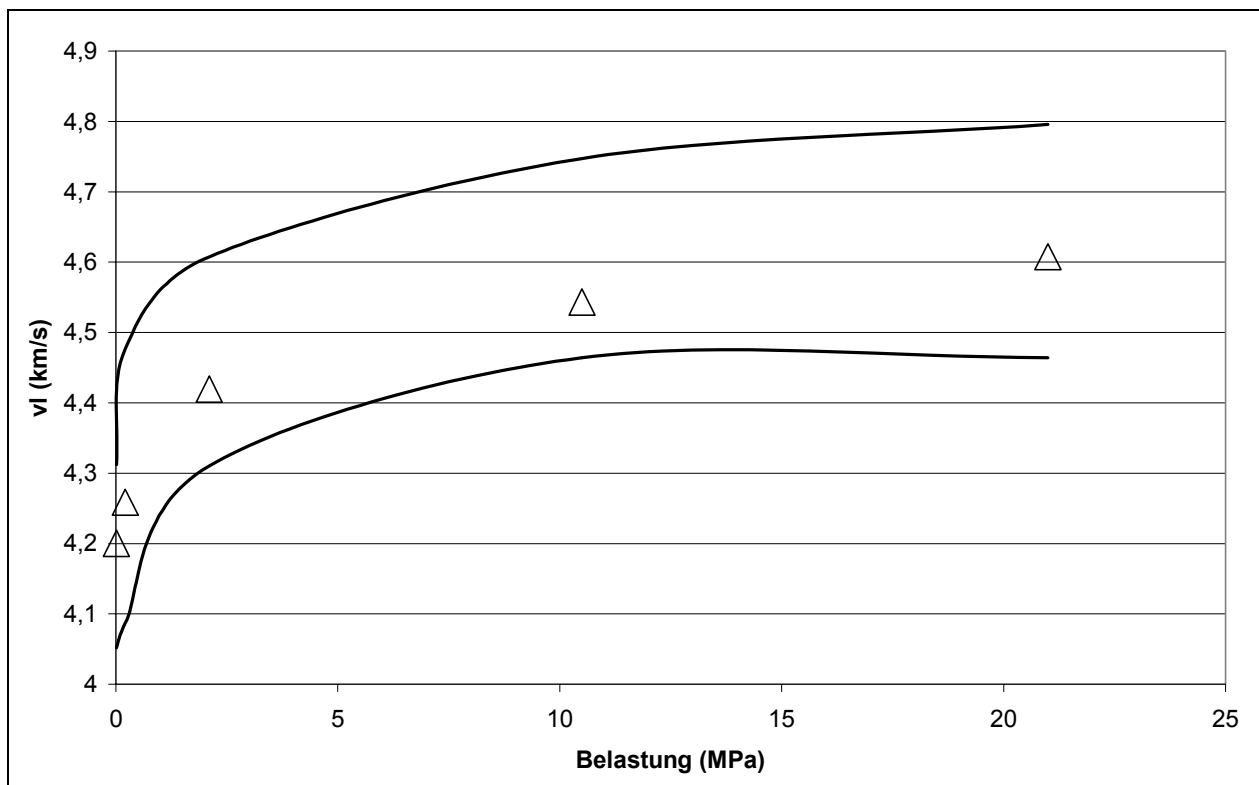


Abb. 33: Abhängigkeit der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) von Carrara Marmor von der Druckbelastung (Symbole: Mittelwert, durchgezogene Linien: Minima und Maxima; n: 6)

Insbesondere bei der Messung von Marmorsäulen in-situ stellt sich die Frage nach der Abhängigkeit der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) von der Druckbelastung. Es ist bekannt, dass die Geschwindigkeit mit zunehmendem Druck steigt. In **Abb. 33** ist v_l (km/s) bei unterschiedlichen auflastenden Drücken (entspricht mit ca. 0-700 m Steinsäule in etwa dem bei in-situ-Messungen zu erwartenden Bereich) bestimmt worden. Es zeigt sich eine im Mittel 10%-ige Steigerung der Longitudinalwellengeschwindigkeit.

Der Kornverbund von Marmor kann durch kurzfristige thermische Behandlungen irreversibel geschädigt werden. Diese Methode ist geeignet, Prüfkörper von sog. „marmo cotto“ [113] herzustellen, die als ideales Substrat für Konservierungsversuche dienen können, vorausgesetzt es kommt noch zu keiner Decarboxylierung der Mineraloberflächen, die deren chemischen Charakter, insbesondere die Basizität verändert. Den Marmorarbeitern in Carrara ist der Begriff „marmo cotto“, wohlbekannt. Sie bezeichnen damit Marmor von hoher Porosität und schwachen mechanischen Eigenschaften [114]. Im Zuge einer derartigen thermischen Belastung kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Porosität und damit zu einer Erniedrigung der Longitudinalwellengeschwindigkeit in Abhängigkeit der angewendeten Temperatur bis auf Werte um 1 km/s, also den Bereich der Strukturzerstörung (**Abb. 34**). Dabei laufen die stärksten Veränderungen bereits beim ersten Durchlaufen eines thermischen Belastungszyklus ab. Bei niedrigeren Maximaltemperaturen kommt es im Laufe weiterer Zyklen zu einem weiteren leichten Rückgang der Ultraschallgeschwindigkeit. Bei Temperaturen ab 500 °C, wird der Kornverband bereits durch einen Zyklus tiefgreifend zerstört. Der Einfluss der Anzahl der durchgeführten Belastungszyklen ist in **Abb. 35** wiedergegeben.

Für das Verhalten gegenüber Frost-Tauwechselbeanspruchung gilt prinzipiell dasselbe. Eine Charge Carrara Marmors von höchster Qualität wurde im Zuge der Vorbereitung von Prüfkörpern für Konservierungsbehandlungen einer Reihe von Frost-Tauwechseln ausgesetzt. Die Ultraschallgeschwindigkeit als Funktion der Anzahl der Zyklen ist in **Abb. 36** wiedergegeben und zeigt, dass der Porositätszuwachs nicht linear mit der Anzahl der Belastungszyklen korreliert. Dadurch erklärt sich die von KÖHLER gefundene Abnahme des durchschnittlichen jährlichen Rückgangs der Ultraschallgeschwindigkeit als Funktion des Alters der untersuchten Kunstwerke [112].

Aufgrund der durch die künstliche Alterung verschlechterten Kornkontakte, sinkt mit zunehmender Temperatur der Belastungsphase auch der thermische Dilatationskoeffizient des Carrara Marmors (**Abb. 37**). Dieser ist ebenfalls abhängig vom jeweiligen Temperaturbereich, zeigt bei Carrara Marmor keine signifikante Anisotropie [115] und wurde hier für die Abkühlung zwischen 70 und 20 °C bestimmt. Der thermische Dilatationskoeffizient α schwankt zwischen 2 und 18 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ und zeigt eine gute Korrelation mit der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s).

Ein weiterer wichtiger Parameter, der die Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l beeinflusst, ist der Feuchtegehalt des Gesteins. Eine hinreichende Kenntnis dieses Zusammenhangs ist insbesondere bei in-situ Messungen an Marmorkunstwerken für eine zuverlässige Interpretation der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung von Bedeutung, da der Feuchtegehalt des Porenraums nicht immer kontrolliert werden kann. In **Abb. 38** ist die Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für unterschiedlich thermisch vorbelasteten Carrara Marmor als Funktion vom Feuchtegehalt wiedergegeben. Im hygroskopischen Bereich wechselnder relativer Umgebungsfeuchten ist die Auswirkung unterschiedlicher Gleichgewichtsfeuchtegehalte zwischen trocken und 98% r.F. auf die Ultraschallgeschwindigkeit vernachlässigbar gering. Sobald jedoch der Porenraum im

überhygroskopischen Bereich durch kapillares Wasser gefüllt ist, ergeben sich für Carrara Marmor Steigerungen der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l um bis zu 55%. Diese prozentuale Steigerung Δv_l (%) der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l zwischen wassergesättigtem und trockenem Ausgleichszustand für unterschiedlich thermisch vorbelasteten Carrara Marmor ist in **Abb. 40** wiedergegeben. Erwartungsgemäß hängt Δv_l (%) von der Porosität des Substrats ab. Frischer Marmor und strukturzerstörter Marmor zeigen eine geringere Empfindlichkeit als Marmore im Übergangszustand. Auffallend ist, dass vereinzelt an stark verwitterten Proben (z.B. vermutlich Carrara Marmor von aus dem 19. Jahrhundert stammenden liegenden Löwen aus dem Hof der „École des Beaux Arts“ in Paris mit einer Porosität bis zu 13,5% [95]) eine Steigerung der Longitudinalwellengeschwindigkeit über 70% gemessen werden konnte.

Für die Praxis der Ultraschallmessung bedeutet das, dass Schwankungen der relativen Umgebungsfeuchte in-situ nicht beachtet werden müssen. Regenfälle, auch kurzfristig zurückliegende, können das Ergebnis jedoch – in jeweiliger Abhängigkeit vom Verwitterungszustand des Marmors signifikant beeinflussen. In der Praxis wird ein Abstand von wenigen regenfreien Tagen als Puffer vor einer Untersuchung als ausreichend betrachtet.

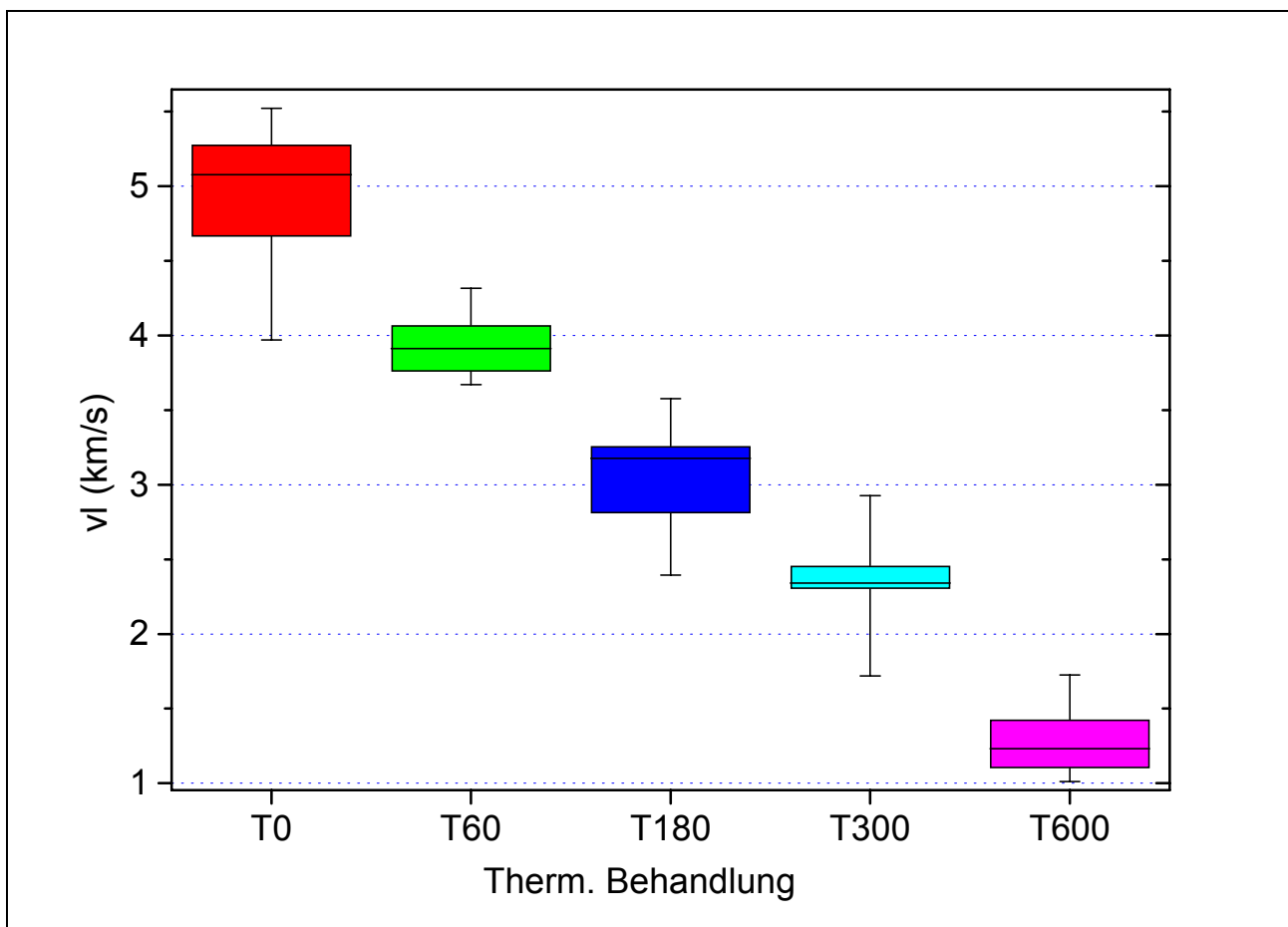


Abb. 34: Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für Carrara Marmor als Funktion der Temperatur der thermischen Belastung

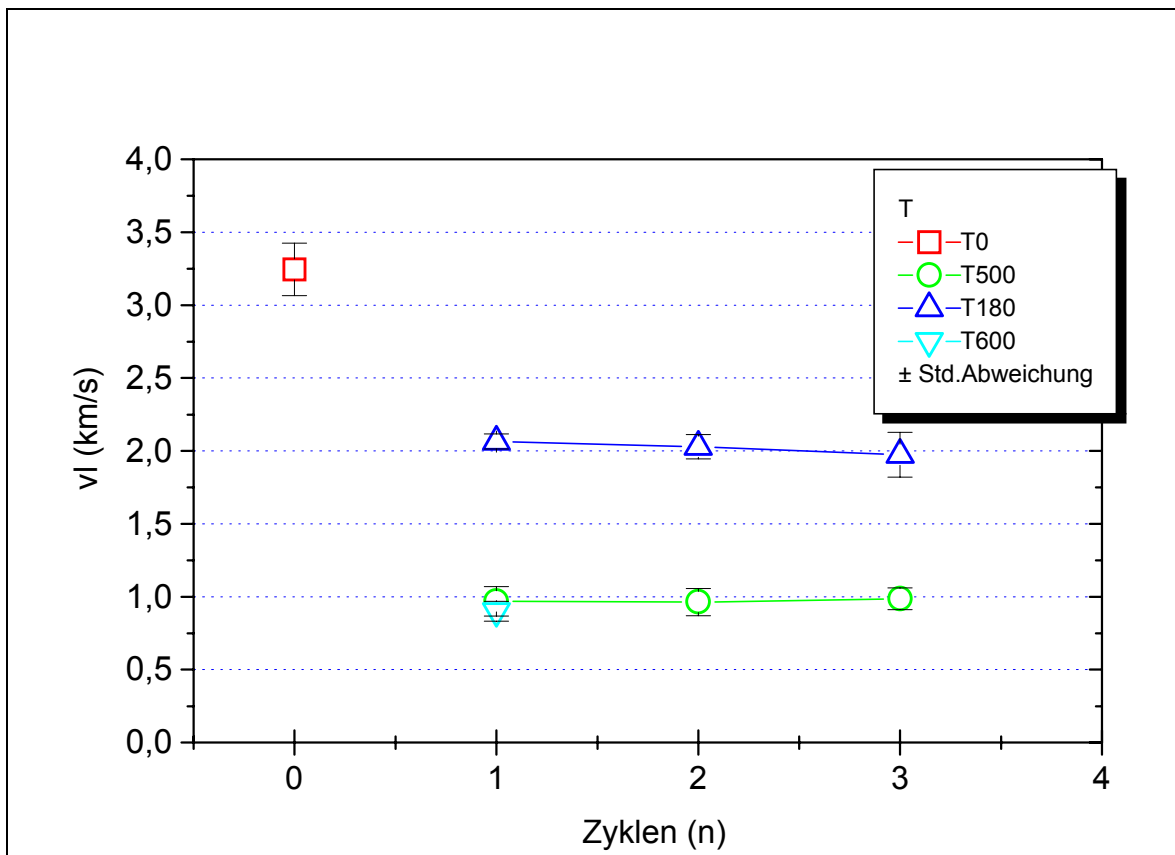


Abb. 35: Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für Carrara Marmor als Funktion der aufeinanderfolgenden Zyklen der thermischen Belastung bei 180, 500 und 600 °C

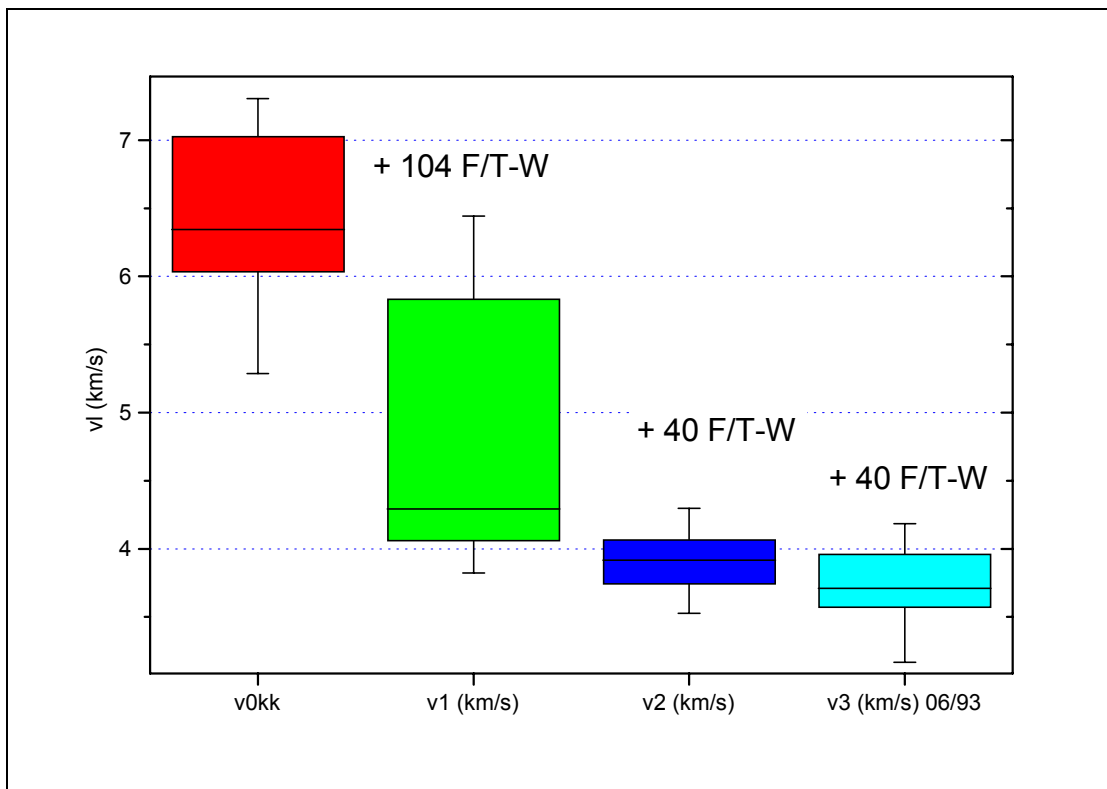


Abb. 36: Veränderung der Ultraschallgeschwindigkeit von Carrara-Marmor durch Frost-Tauwechsel-Beanspruchung (F/T-W) mit einem Temperaturprogramm in Anlehnung an die DIN EN 12371

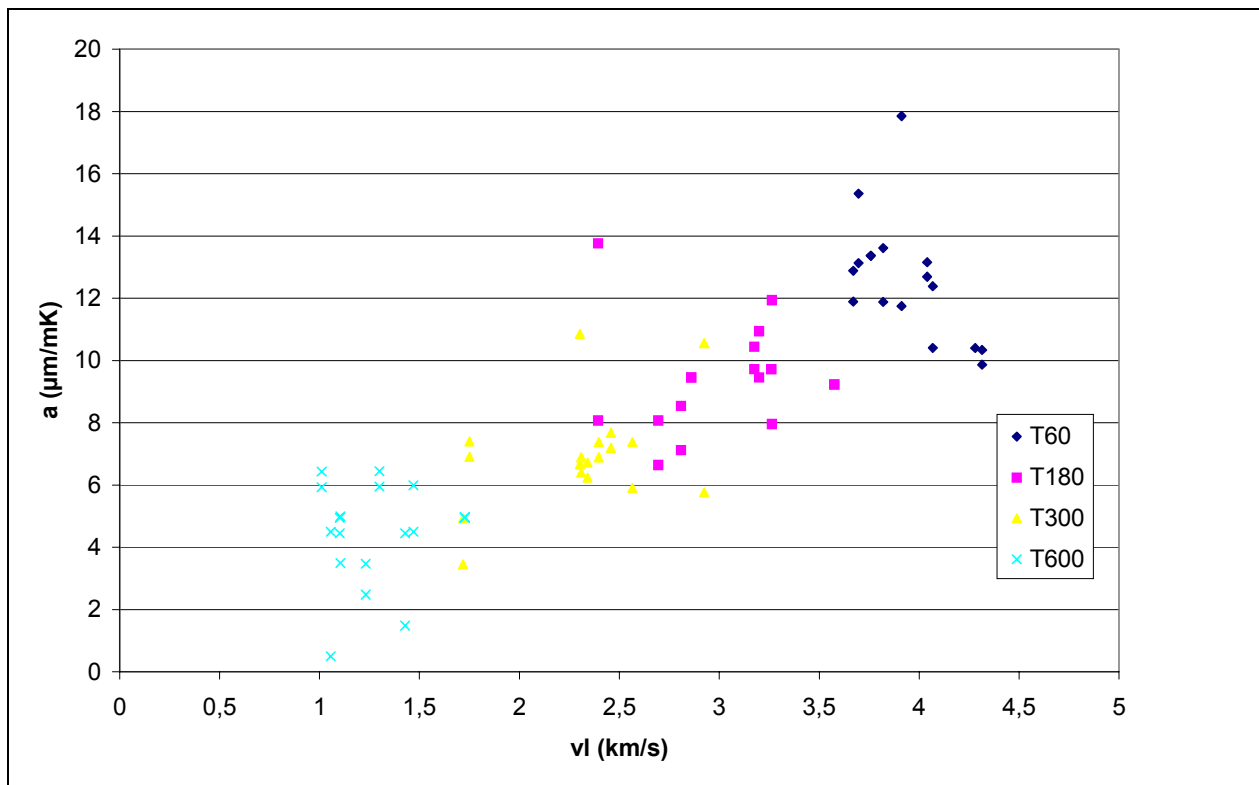


Abb. 37: Thermische Dilatation α ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$) für Carrara Marmor als Funktion der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) und der Temperatur der thermischen Vorbelastung

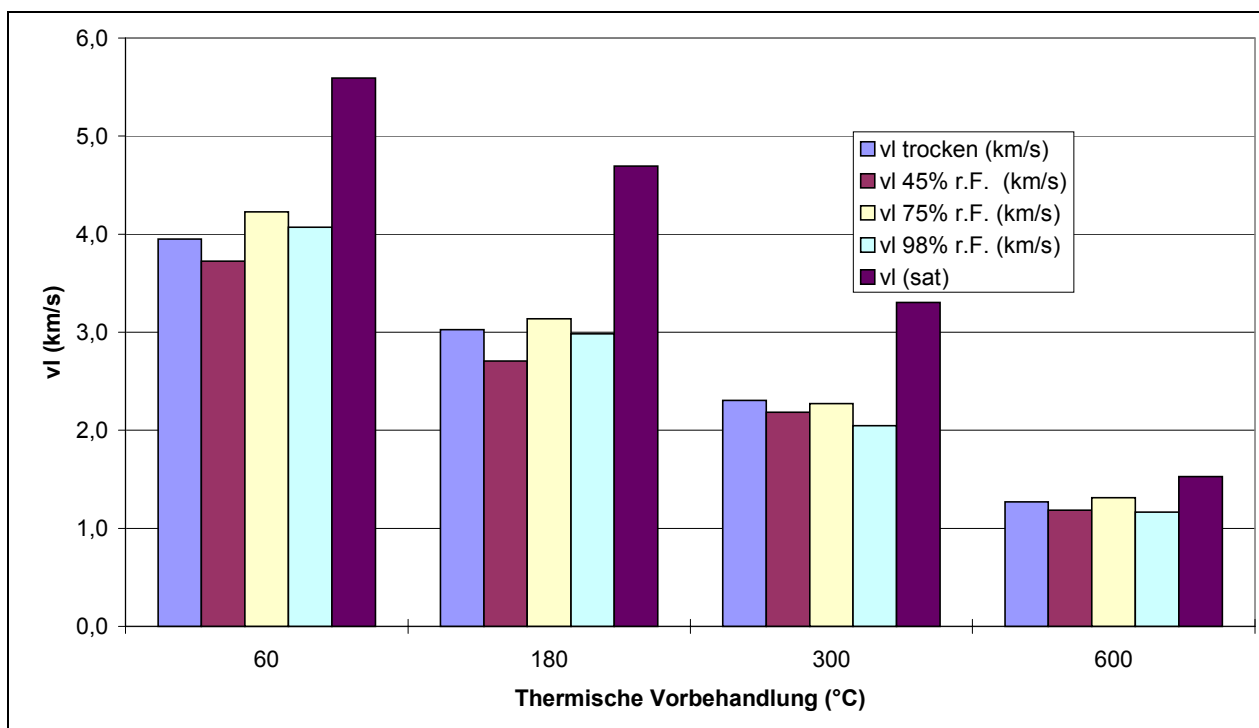


Abb. 38: Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für unterschiedlich thermisch vorbelasteten Carrara Marmor als Funktion des Feuchtegehalts

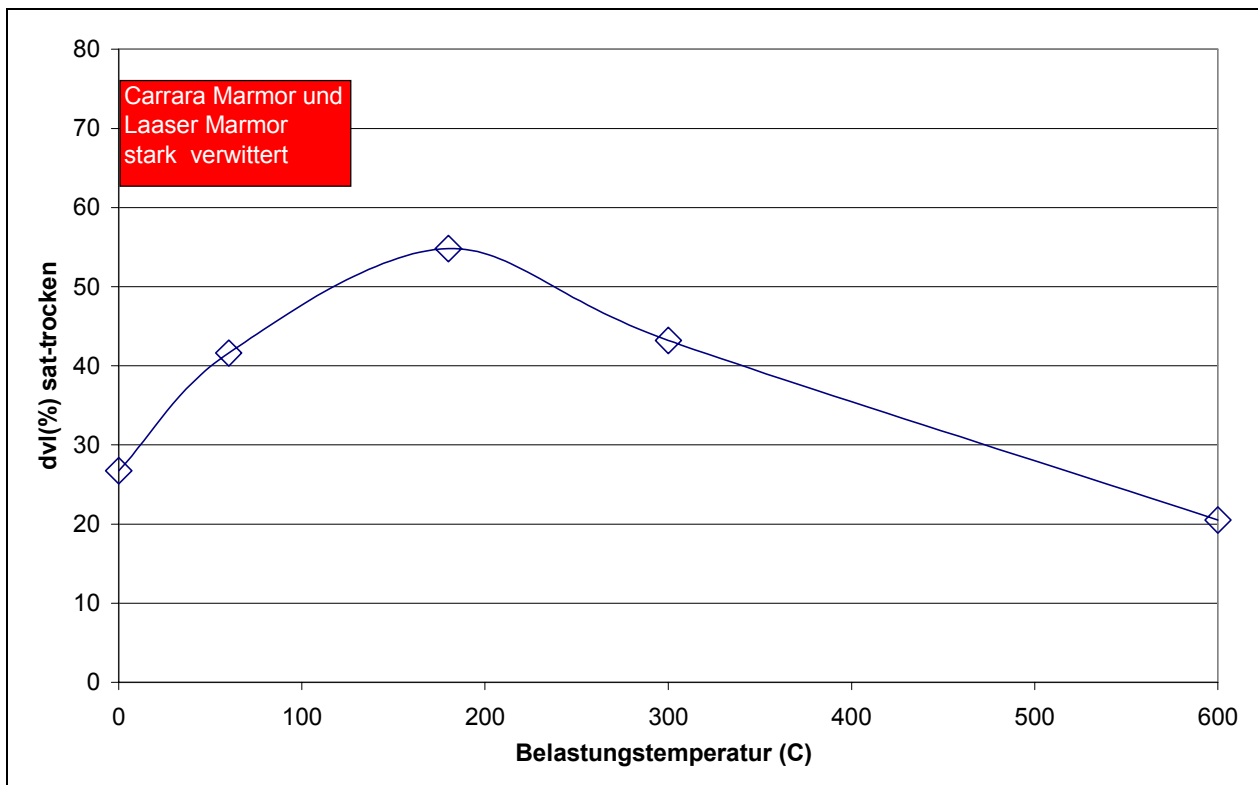


Abb. 39: Prozentuale Steigerung Δv_l (%) der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l zwischen wassergesättigtem und trockenem Ausgleichszustand für unterschiedlich thermisch vorbelasteten Carrara Marmor, sowie Maximalwerte einzelner stark verwitterter Proben

Für die Interpretation von Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen ist der Zusammenhang zwischen mechanischer Festigkeit und v_l von großer Bedeutung. Obwohl die Ultraschallmesstechnik inzwischen breite Anwendung gefunden hat, gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit der Korrelation mechanischer Eigenschaften und der Longitudinalwellengeschwindigkeit für Marmor befassen. **Abb. 40** zeigt den Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit σ (N/mm²) bzw. E-Modul E_{stat} (kN/mm²) auf der einen Seite und Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l auf der anderen Seite für verschiedene Marmore. Im Gegensatz zu den Angaben von KÖHLER [112], der einen annähernd logarithmischen Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Ultraschallgeschwindigkeit gefunden hat, zeigen die im HERMES Projekt ermittelten mechanischen Kennwerte [118] eine fast exponentielle Korrelation. Damit unterscheiden sich die Ergebnisse auch von dem von CARDU, GOMEZ und MANCINI ermitteltem linearen Zusammenhang zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Biegezugfestigkeit [75]. Demgegenüber kann der E-Modul E_{stat} (kN/mm²) durch eine lineare Funktion aus der Ultraschallgeschwindigkeit berechnet werden:

$$E_{stat} = 18,132 \cdot v_l - 16,749 \quad (G\ 9)$$

Zwischen dem statischen E-Modul und dem mit Hilfe der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung bestimmten dynamischen E-Modul besteht nach [116] folgender Zusammenhang:

$$E_{stat} = -3,16 + 1,05 E_{dyn} \quad (G\ 10)$$

Ein nützlicher Parameter, der es erlaubt Aussagen über den Erfolg einer Festigungsbehandlung zu treffen, ist die biaxiale Biegezugfestigkeit bzf (N/mm²) [117], welche an Bohrkernscheiben durch bis zum Bruch ringförmig eingeleitete Belastung gemessen wird. Im Gegensatz zu den in nationalen

und internationalen Normen integrierten mechanischen Festigkeitsparametern (wie z.B. Druck- bzw. Zugfestigkeit) kann aus der biaxialen Biegezugfestigkeit aufeinanderfolgender Scheiben eines Bohrkerns ein Festigkeitsprofil abgeleitet werden, welches eine quantitative Beurteilung des Erhaltungszustandes des Natursteins unter Berücksichtigung tiefenabhängiger Diskordanzen erlaubt. Der Tatsache, dass sich aus konservatorischen Gründen die Entnahme von entsprechendem Probenmaterial aus Marmorkunstwerken generell verbietet, verdankt die Ultraschallgeschwindigkeitsmessung ihre herausragende Bedeutung für die Zustandserfassung an Kunstwerken aus Marmor. Zum Vergleich ist die gefundene Korrelation zwischen Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l und biaxialer Biegezugfestigkeit bzf für die französischen Kalksteine Pierre de Varredes und Migné-les-Lourdines in **Abb. 41** wiedergegeben. Beide Kalksteine verhalten sich sehr ähnlich und über den gesamten Geschwindigkeitsbereich linear nach folgender Gleichung:

$$bzf(N/mm^2) = 4,035 \cdot v_l - 7,97 \quad (G 11)$$

Dagegen besteht zwischen nach der biaxialen Biegezugfestigkeitsmessung ermitteltem E-Modul und Ultraschallgeschwindigkeit keine nachweisbare Korrelation (**Abb. 42**). Dies steht zunächst im Widerspruch zu den an Marmor erhaltenen Ergebnissen. Jene wurden jedoch aus Druckfestigkeitsmessungen ermittelt, während im Fall der französischen Kalksteine auch die E-Moduli aus den biaxialen Biegezugfestigkeitsmessungen berechnet wurden. Insbesondere aufgrund der geringen Höhe der Scheiben (ca. 4 mm) sind die E-Modul-Berechnungen einem hohen Fehler unterworfen.

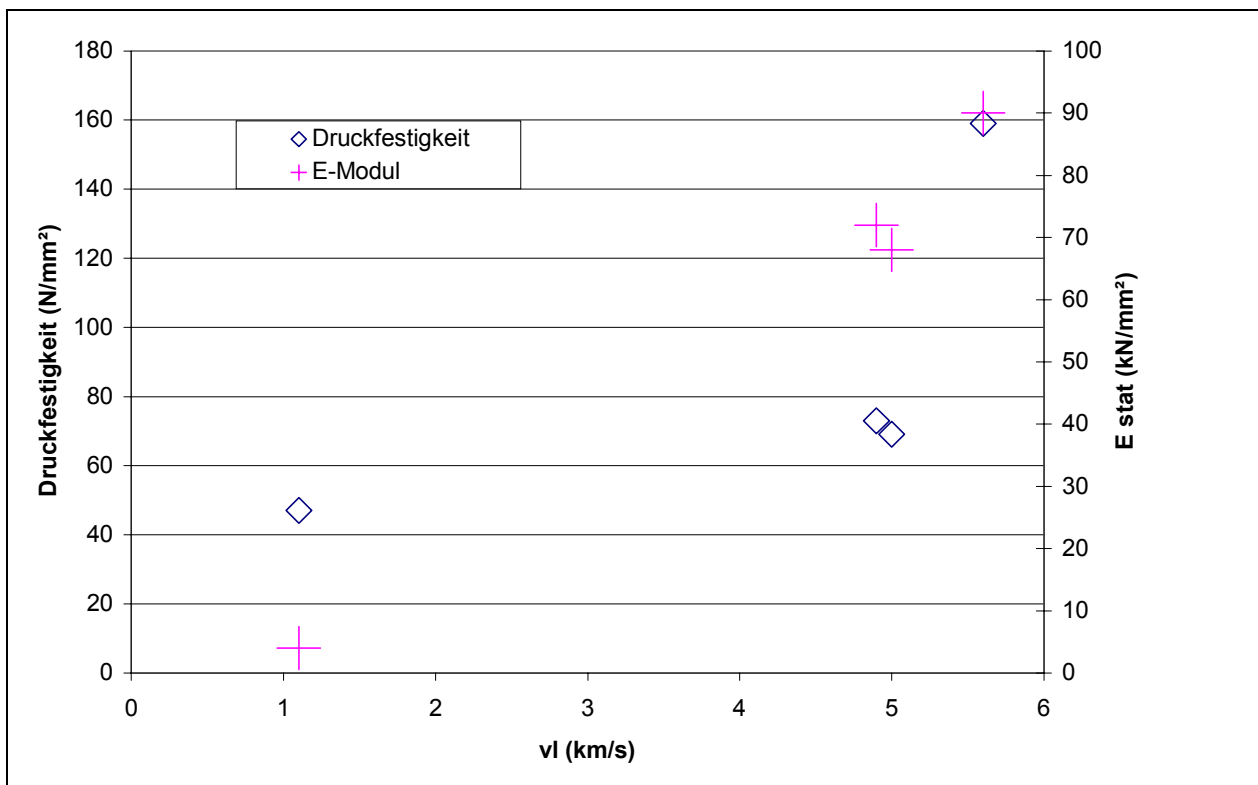


Abb. 40: Zusammenhang zwischen Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) und Druckfestigkeit σ (N/mm²) bzw. E-Modul E_{stat} (kN/mm²) für verschiedene Marmore (Mittelwerte aus 6 Einzelmessungen; Festigkeitsmessungen nach [118]).

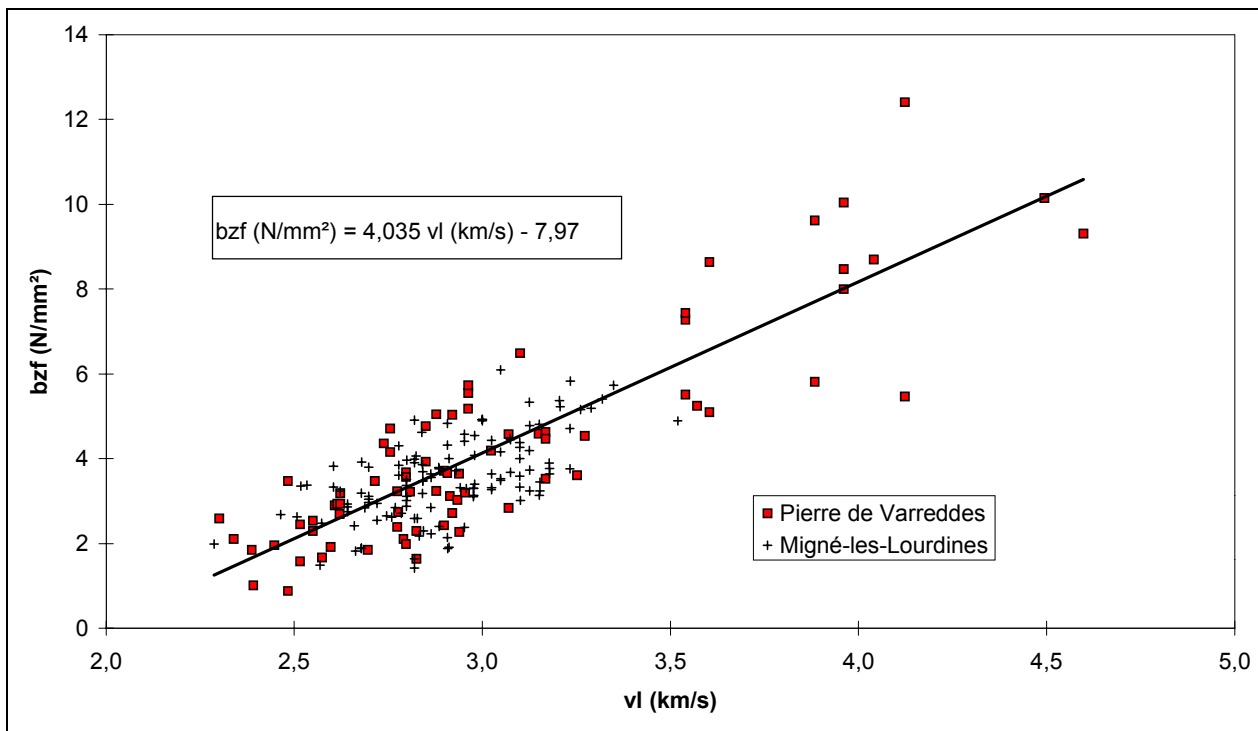


Abb. 41: Biaxiale Biegezugfestigkeit bzf (N/mm²) für Pierre de Varreddes und Migné-les-Lourdines als Funktion der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s)

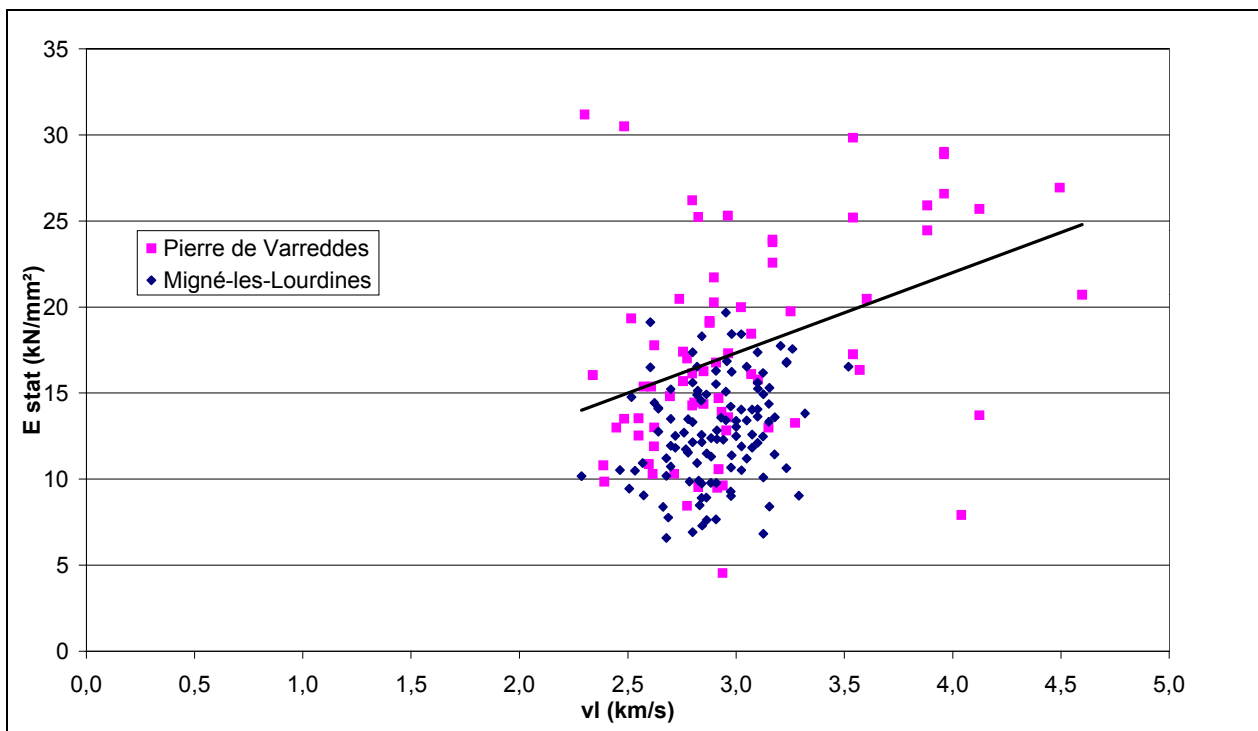


Abb. 42: E-Modul E_{stat} (kN/mm²) für Pierre de Varreddes und Migné-les-Lourdines als Funktion der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s)

Exemplarisch für die Anwendung der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung in der Überprüfung und Kontrolle von Festigungsbehandlungen zeigt **Abb. 43** die Messwerte für mit verschiedenen Konservierungsmitteln behandelte Marmorprüfkörper. Es wird deutlich, dass die unterschiedlichen

Mittel eine unterschiedliche Geschwindigkeits- d.h. Festigkeitssteigerung bewirken. So liegt v_l für die nur mit Wachs behandelten Prüfkörper nur unwesentlich über v_l der unbehandelten Referenz. Die anderen Produkte führen zu einer variablen Geschwindigkeitserhöhung. Der zerstörungsfreie Charakter der Ultraschallmesstechnik ermöglicht eine unbegrenzte Wiederholung der Prüfung an den identischen Prüfkörpern und erlaubt damit die Aufzeichnung des Verhaltens der konservierten Proben im Verlauf künstlicher Alterung oder, wie hier im Laufe einer Freilandexposition.

Aus **Abb. 43** geht hervor, dass alle Proben im Untersuchungszeitraum einen Zuwachs der Porosität erfahren, dass jedoch alle Konservierungsmittel diesen Zuwachs im Vergleich zur unbehandelten Referenz deutlich verlangsamen.

Im Labor können an Bohrkernen zusätzlich Ultraschallgeschwindigkeitsprofile aufgezeichnet werden. Diese geben Aufschluss über das Festigungsverhalten und die Eindringtiefe von applizierten Konservierungsmitteln. In der Regel wird man Bohrkern vor und nach einer Festigungsbehandlung untersuchen, sowie vor und nach Ablauf von künstlichen Alterungsprozessen. **Abb. 45** zeigt beispielhaft Tiefenprofile der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für unterschiedlich gefestigte Bohrkern aus dem französischen Kalkstein Migné-les-Lourdines. Die unbehandelte Referenz zeigt ein ausgeglichenes horizontales Profil, wobei sich unmittelbar die Frage stellt, ob das Substrat in diesem unverwitterten Zustand für Konservierungstests geeignet ist. Mit variabler Eindringtiefe zwischen 3 und 4 cm führen alle Konservierungsmittel zu einer Erhöhung der Ultraschallgeschwindigkeit und damit der Festigkeit.

In Anlehnung an die von SNETHLAGE [119] für die Tiefenprofile gefestigter Natursteine von biaxialer Biegezugfestigkeit und E-Modul formulierten Anforderungen können folgende Anforderungen an Ultraschallgeschwindigkeitsprofile gefestigter Bohrkern aufgestellt werden [98]:

1. Ein möglichst ausgeglichenes Profil der Ultraschallgeschwindigkeit soll angestrebt werden. Im optimalen Fall entspricht die Ultraschallgeschwindigkeit in der behandelten Zone in etwa der Longitudinalwellengeschwindigkeit des gesunden Steins.
2. Für einen eventuellen Ultraschallgeschwindigkeitszuwachs in der behandelte Zone gilt:

$$\frac{(v_{l\text{behandelt}} - v_{l0})}{v_{l0}} < 0,5 \quad (\text{G } 12)$$

3. Die erste Ableitung der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) nach der Tiefe $\Delta v_l / \Delta x$ (1/s) soll im Tiefenprofil, insbesondere im Bereich des Übergangs zwischen behandelter und un behandelter Zone einen Grenzwert von $2,5 \cdot 10^4$ (1/s) nicht überschreiten.

Tiefenprofile dieser ersten Ableitung $\Delta v_l / \Delta x$ (1/s) sind für den o.g. Fall des Migné-les-Lourdines in **Abb. 45** wiedergegeben. Für drei Produkte wird der Grenzwert dabei in einer Tiefe von 3 cm deutlich überschritten. Daraus kann auf die Gefahr der Ausbildung einer Diskordanzzone, und damit u.U. schließlich auf die Gefahr einer Schalenbildung als Sekundäreffekt der Festigungsbehandlung geschlossen werden.

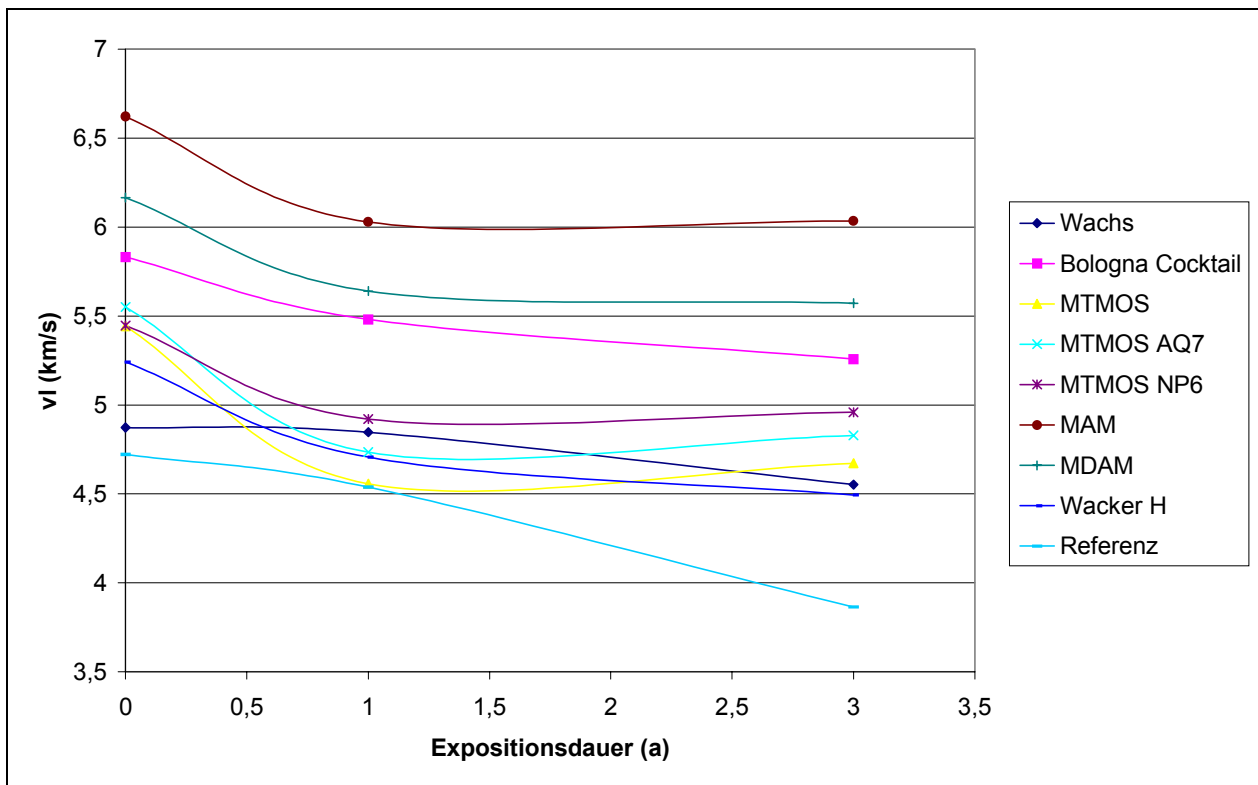


Abb. 43: Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) von unterschiedlich gefestigten Prüfkörpern aus Carrara-Marmor als Funktion der Expositionsdauer

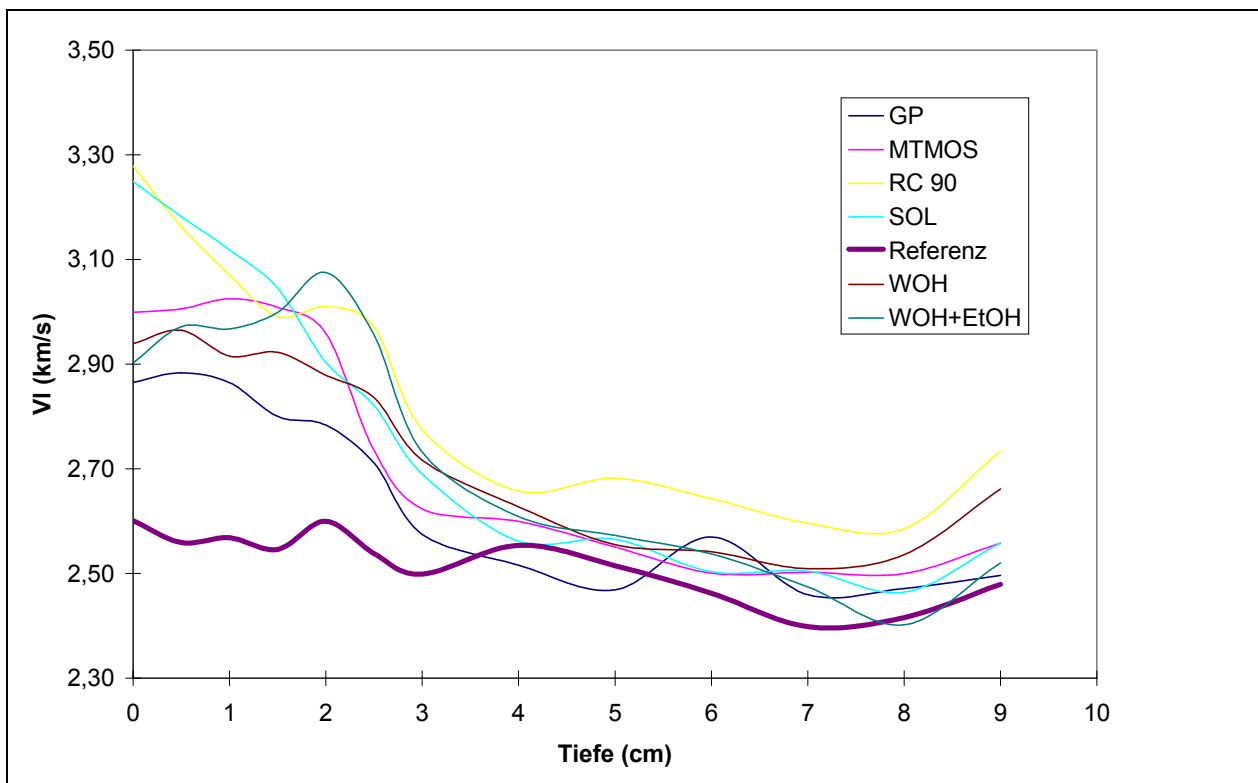


Abb. 44: Tiefenprofile der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) für unterschiedlich gefestigte Bohrkerne aus Kalkstein Migné-les-Lourdes

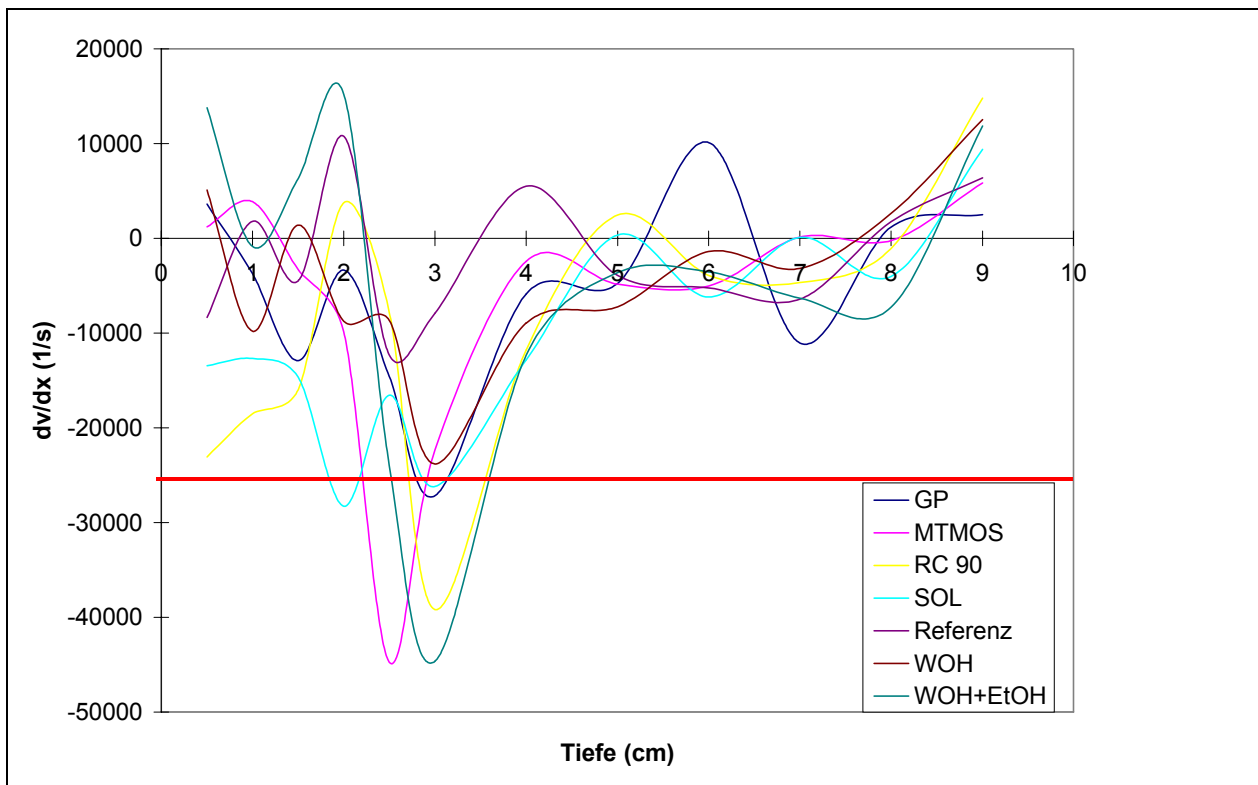


Abb. 45: Tiefenprofil der 1. Ableitung der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) nach der Tiefe $\Delta v_l / \Delta x$ (1/s) für unterschiedlich gefestigte Bohrkerne aus Kalkstein Migné-les-Lourdines

Mit der Auswertung der Longitudinalwellengeschwindigkeit sind die Kapazitäten der Ultraschalltechnik aber noch nicht erschöpft. In dem Verhältnis von höheren zu niedrigen Frequenzen in den aufgezeichneten Schallimpulsbildern sind zusätzliche Informationen über den inneren Zustand des untersuchten Steins verborgen, die sich im Moment noch nicht analysieren lassen.

In **Abb. 46** sind beispielhaft drei Laufzeitbilder von unterschiedlich erhaltenen Marmorsäulen im Kreuzgang des Klosters Saint Trophime in Arles (Frankreich) wiedergegeben. Die ermittelten Longitudinalwellengeschwindigkeiten für die Säulen 60, 51 und 95 betragen 4, 2,3 bzw. 1,6 km/s. Im Laufzeitbild der Säule 60 erreicht die einfallende Trägerfrequenz v_{a1} (ca. 200 kHz) den Empfänger. Überlagert ist eine niedrigere Frequenz v_{a2} von ca. 60 kHz. Diese Frequenz (v_b) bestimmt auch das Laufzeitbild der Säule 51, wo die ursprüngliche Trägerfrequenz die Messstrecke zwischen Geber und Empfänger nicht mehr durchlaufen kann. Dies kann auf Risse und aufgelockerte Kornbindung zurückgeführt werden. Schließlich wird in der stark strukturell geschädigten Säule 95 nur noch eine intensive Welle der Frequenz v_c (ca. 5-6 KHz) registriert.

Mit Hilfe der Fourier-Transformation können diese Laufzeitbilder in die Frequenzdomäne übertragen werden [120] und damit eine weitere Option der Ultraschalldiagnostik eröffnen.

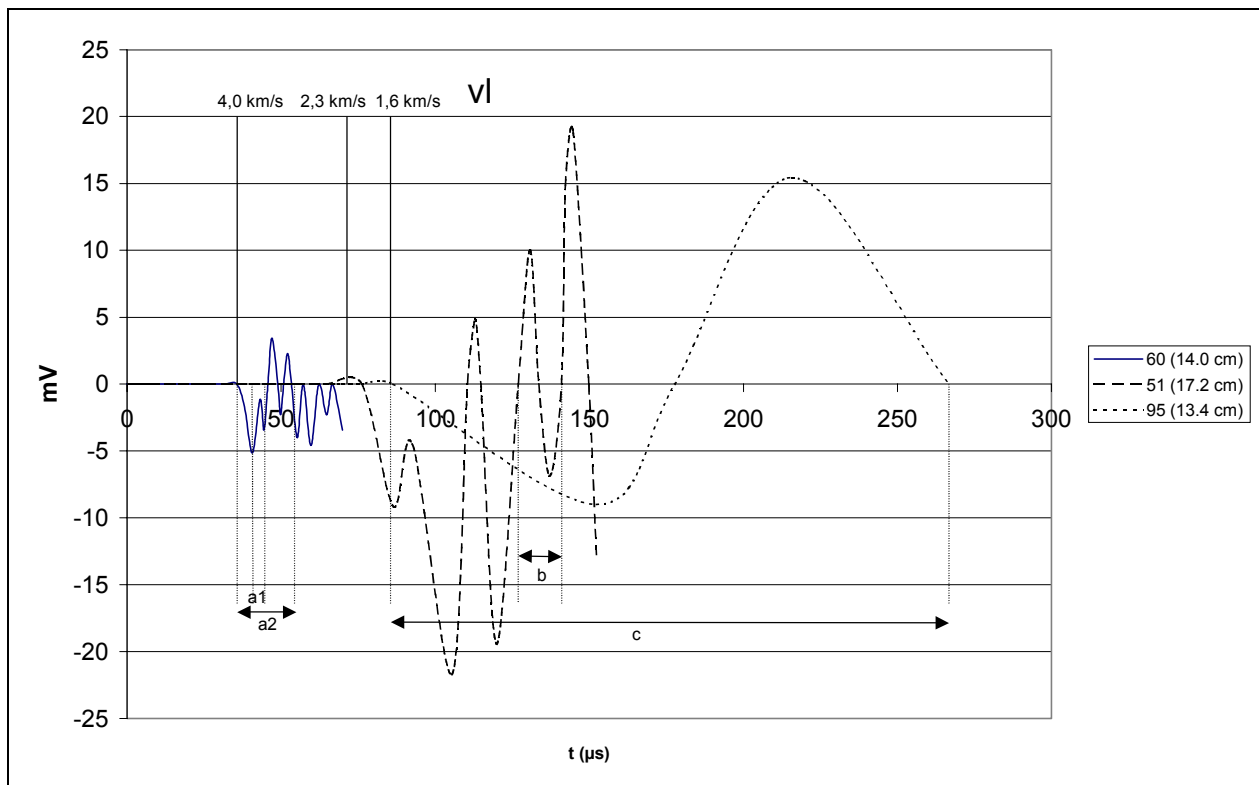


Abb. 46: Laufzeitbilder von drei unterschiedlich erhaltenen Marmorsäulen im Kreuzgang des Klosters Saint Trophime in Arles (Frankreich)

Aufgrund der beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) und weiteren wichtigen physiko-mechanischen Kenndaten sowie eigenen Beobachtungen bei zahlreichen Untersuchungen von Marmorkunstwerken in-situ [72, 96, 121, 122, 123, 124], wird folgende, leicht nach KÖHLER [89] modifizierte Schadensklassifikation verwendet (**Tabelle 9**).

Für die Schadenskategorien 3 und 4 ist dringender restauratorischer Handlungsbedarf gegeben, für die Kategorie 2 - mit Einschränkungen in Abhängigkeit z.B. von den Expositionsbedingungen - ebenfalls. Kunstwerke mit Teilen der Schadensklasse 3 und schlechter dürfen nicht mehr ohne Vorfestigung und entsprechende Sicherungsmaßnahmen bewegt werden. Die Schadensklassifikation in **Tabelle 9** bildet die Grundlage für sämtliche innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Zustandserfassungen an europäischen Marmorkunstwerken.

v_l (km/s)	Schadenskategorie	Farbe	Zustandsbeschreibung
$v_l \geq 5$	0	grün	unverwitterter Marmor
$3 < v_l < 5$	1	cyan	zunehmende Porosität
$2 < v_l \leq 3$	2	gelb	deutliche Gefügeschwächung
$1.5 \leq v_l \leq 2$	3	rot	Abbruchgefahr
$v_l < 1.5$	4	magenta	Strukturzerstörung

Tabelle 9: Schadensklassifikation für kristallinen Marmor

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Longitudinalwellengeschwindigkeit ein hinreichend abgesicherter Parameter für die Beurteilung von Schadenszuständen bzw. Konservierungserfolgen an kristallinem Marmor darstellt. Bei Berücksichtigung der bekannten Einschränkungen und entsprechender Interpretation ist die Methode als alleinige Untersuchungsmethode für den Verwitterungszustand von Kunstwerken aus kristallinem Marmor nicht spekulativ [125], sondern aussagekräftig und in der konservierungswissenschaftlichen Praxis inzwischen unverzichtbar.

Eine hinreichende Korrelation mit den wichtigsten physiko-mechanischen Kennwerten Porosität, Dichte und Festigkeit wird durch den größten Vorteil der Methode, ihren zerstörungsfreien Charakter ergänzt. Sie ist das wichtigste Werkzeug für die Erstellung eines europäischen Inventars an Marmorkunstwerken. Die hier erfassten Daten bilden die Basis für Vergleichsmessungen in der Zukunft und eröffnen damit erstmals die Möglichkeit der zerstörungsfreien Erfassung einer Kinetik der Schadensentwicklung. Restauratorische Interventionen können auf ihre Effektivität hin unmittelbar überprüft werden und auch ihre Dauerhaftigkeit kann so erstmals einem Monitoring unterzogen werden.

6 Arten und Mechanismen der Verwitterung von Marmor und Kalkstein

6.1 Einführung

Bei der Beurteilung der Verwitterung von kristallinem Marmor ist ganz allgemein zwischen Vorgängen zu unterscheiden, die an der Oberfläche des Kunstwerks ablaufen, und Vorgängen, die den inneren Kornverband der Kunstwerke betreffen. Beide Vorgänge verlangen nach unterschiedlichen Messverfahren zur Detektion, sowie auch nach unterschiedlichen Konservierungsstrategien.

Ganz offensichtlich verwittern Marmorkunstwerke. An Beispiel zweier Grabmäler des Alten Südlichen Friedhofs in München wird deutlich, dass der Verfall stetig fortschreitet. Mit dem zunehmenden Verlust der Oberfläche verlieren die Kunstwerke kontinuierlich an Aussagekraft. In **Abb. 47** und **Abb. 48** ist der Zustand der beiden Grabmale de Pfeffel und Muschler auf dem Alten Südlichen Friedhof von 1993 dem Zustand sechs Jahre später gegenübergestellt. Es ist in diesem Zeitraum ein progressiver Oberflächenverlust von ca. 5% zu verzeichnen.

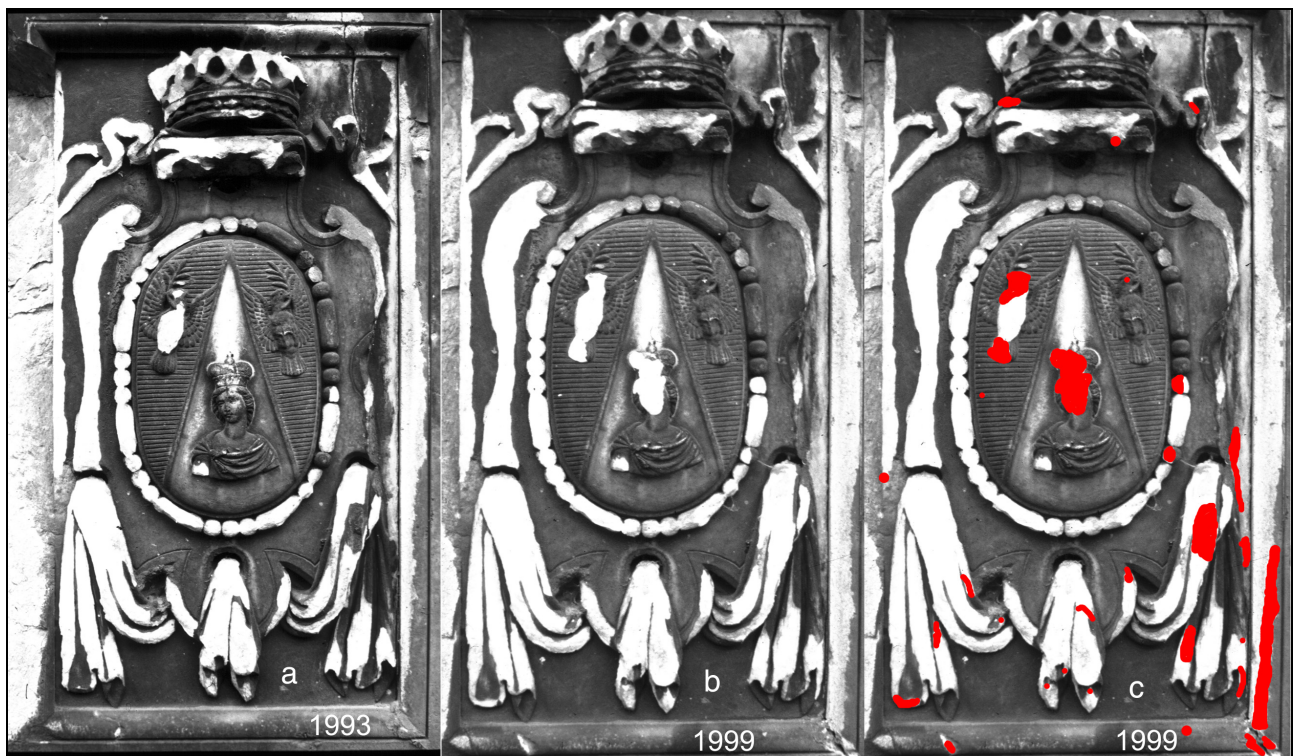


Abb. 47: Grabmal de Pfeffel, Alter Südlicher Friedhof, München: Zustand 1993 (a) Zustand 1999 (b); Oberflächenverluste rot kartiert (c)

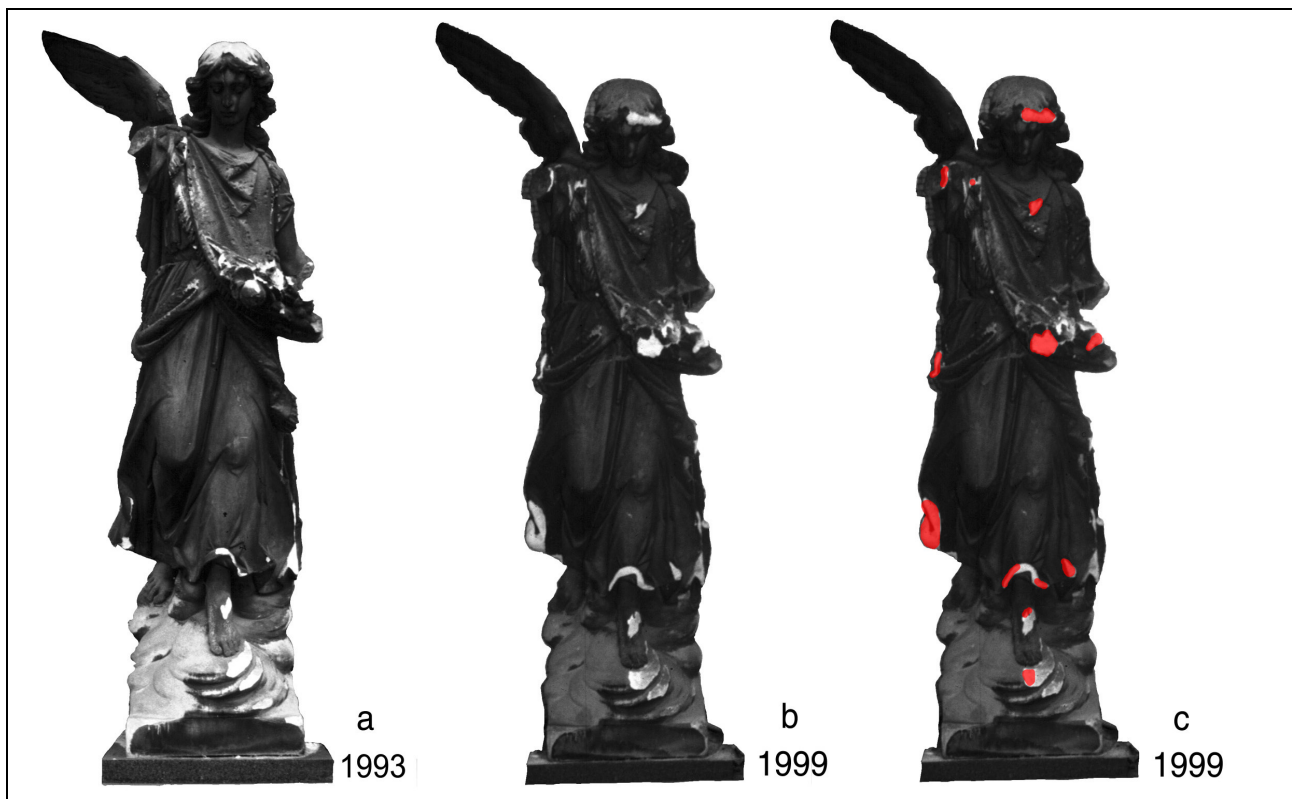


Abb. 48: Grabmal Muschler (Nr. 5), Alter Südlicher Friedhof, München: Zustand 1993 (a) Zustand 1999 (b); Oberflächenverluste rot kartiert (c)

6.1.1 Verwitterungsprozesse im Oberflächenbereich – Kruste, Schale oder Patina

In Expertenkreisen herrschen bis heute unterschiedliche Auffassungen der Fachbegriffe "Kruste", "Schale" und "Patina". Daher werden zunächst die entsprechenden Definitionen diskutiert. Es folgt eine Beschreibung der verschiedenen Stadien der Patina-, Schalen- und Krustenbildung auf kristallinem Marmor.

In Abhängigkeit von den Expositionsbedingungen und anderen Faktoren, wie der ursprünglichen Oberflächenbearbeitung, sind Objekte aus kristallinem Marmor im Freien Prozessen ausgesetzt, welche unmittelbar nach der Aufstellung einsetzen und als "Verwitterungsprozesse" teilweise nebeneinander, teilweise auch ineinandergreifend, Aussehen und Struktur der Objekte verändern.

Die Diskussion über die verschiedenen Formen der Steinverwitterung wird nicht zuletzt durch ihren interdisziplinären Charakter erschwert. Beteiligte Experten unterschiedlichster Fachgebiete, wie Architekten, Biologen, Chemiker, Kunsthistoriker, Mineralogen, Restauratoren und viele andere haben sich bis heute nicht auf eine gemeinsame Terminologie verständigen können. Dabei mangelte es spätestens seit Beginn unseres Jahrhunderts [15] nicht an Versuchen, eine allgemeingültige Klassifikation aufzustellen.

Der Begriff "Kruste" ist in seiner Definition hinreichend gefüllt. Nach den Vorschlägen der ICOMOS Arbeitsgruppe "Petrography" [126] bezeichnet er eine "kompakte Materialschicht auf der Oberfläche oder in der Oberflächenzone des Steines". Eine noch enger gefasste Definition [127] lautet: "Fest anhaftende bzw. bereits sich ablösende Anlagerungen auf der Gesteinsoberfläche in Form einer dünnen, kompakten Schicht (Kruste) mit in der Regel dunkler bis tiefschwarzer Färbung". Obwohl in die Kruste häufig die obersten Kristalllagen miteingebunden sind, darf dies

nicht davon ablenken, dass die Kruste in beiden Definitionen auf der ursprünglichen Oberfläche lokalisiert wird.

An dieser Stelle ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, den Begriff "Schale" in die Diskussion einzuführen. Darunter versteht man das "Ablösen großer, flächiger Elemente in Form einer oberflächenparallelen Gesteinsschicht" [127]. Der Vorschlag der ICOMOS-Arbeitsgruppe "Petrography" lautet "Ablösen von etwa 1 bis 20 mm dicken, mehr oder weniger kompakten Steinplatten parallel zur Oberfläche und unabhängig vom Gefüge des Steins" [126]. Durch die Charakterisierung der "Schale" als autochthoner Bestandteil des Steins und dessen ursprünglicher Oberfläche ist zumindest begrifflich eine hinreichend gute Abgrenzung zur "Kruste" vorhanden. In der Praxis ist es oft schwieriger, zwischen Kruste und Schale zu unterscheiden. Es werden zum Beispiel häufig Verwitterungsformen auf kristallinem Marmor als "schwarze Krusten" umschrieben, die definitionsgemäß als Schalen bezeichnet werden müssten.

Der Inhalt des Begriffs "Patina" ist sehr viel schwieriger zu umfassen. Anders als im angelsächsischen oder romanischen Sprachgebrauch beschränkt sich seine Bedeutung im Deutschen zunächst auf den sogenannten "Edelrost", also auf die natürliche oder künstliche Veränderung des Aussehens von Metallen durch "Patinabildung". In diesem Sinn wurde der Begriff vermutlich von J.J. Winckelmann 1762 in seinem 40. Sendschreiben in die deutsche Sprache eingeführt [128]. Im Italienischen bezeichnete "Patina" ursprünglich einen Firnis bzw. ein Glanzmittel für Felle oder Leder. Eine etymologische Verbindung zum lateinischen Wort "patina" ("Schüssel" oder "Pfanne") ist unwahrscheinlich.

Im Französischen liegt der Schwerpunkt der Definition [129] auf "aspect" und "coloration", also Aussehen und Färbung, die sich "mit der Zeit" oder "aufgrund häufig wiederholter Berührungen" verändern. Schließlich bezeichnet das französische "patine" auch erdige Abscheidungen, "concrétions terreuses", wie sie auf den Oberflächen antiker Marmore zu finden sind. In einschlägigen deutschen Handbüchern sucht man eine ähnliche Übertragung auf den Stein vergeblich [130].

In der Fachliteratur hat sich der Umfang des Begriffs "Patina" jedoch erweitert. Die ICOMOS-Arbeitsgruppe "Petrography" definiert Patina als das "Aussehen der Steinoberfläche nach der Alterung (auch Verwitterungsfarbe)" [126]. Andere nennen ästhetische Kriterien oder weisen der Patina ein gewisses Schutzpotential zu. Es gibt auch Ansätze, wonach unter "Patina" sämtliche Alterungsprozesse von Werkstoffen zu verstehen seien [131], oder nur solche, die sich an der Oberfläche zeigen [132].

Mit dem Begriff "Patina" kann also die Gesamtheit der Alterungsspuren oder Korrosionsschichten auf Marmoroberflächen bezeichnet werden, die eine Veränderung des Aussehens bewirken. Demnach bildet die eingangs gestellte Frage "Kruste oder Patina?" keine wahre Alternative, ist doch der eine Begriff teilweise im anderen enthalten.

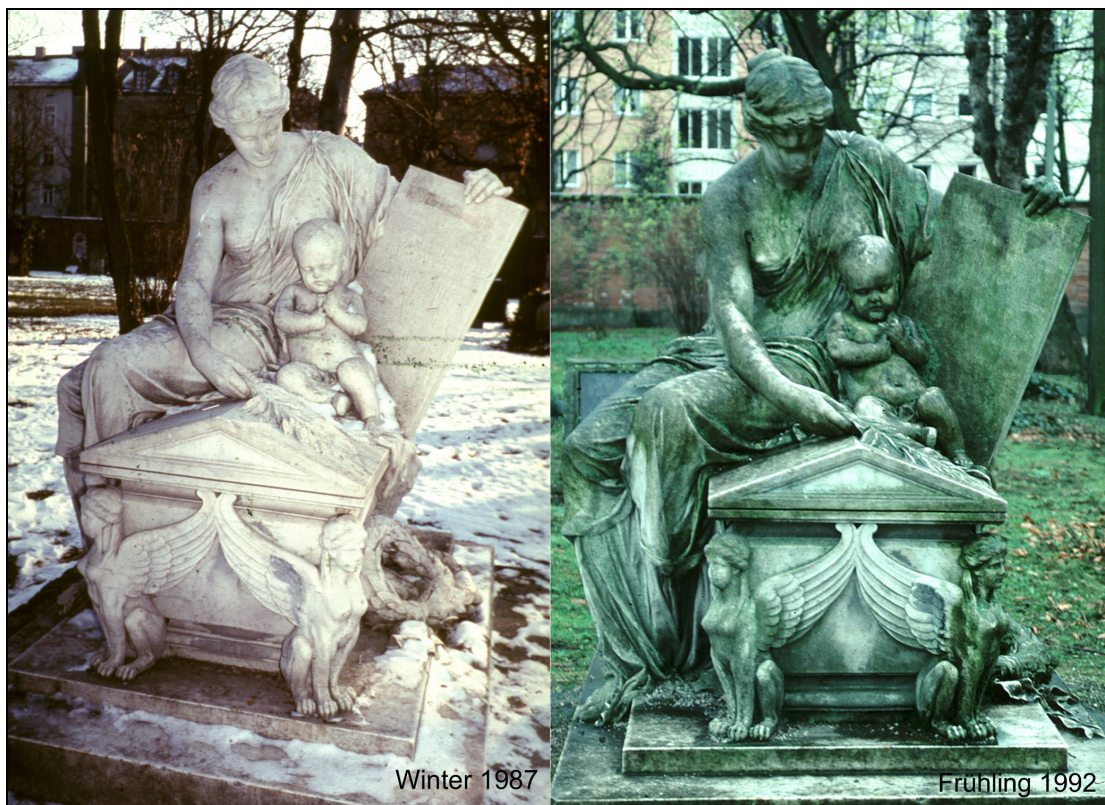


Abb. 49: Grabmal Michael von Wagners auf dem Alten Nördlichen Friedhof in München – Vergleich Oberflächeneindruck links: Winter 1987 (Photo: GRIMM [133]) und rechts: Frühling 1992.

Verschiedene Prozesse, die teilweise unabhängig nebeneinander, teilweise auch ineinandergreifend verlaufen, können die Verwitterungsformen Kruste, Schale und Patina an kristallinem Marmor hervorrufen.

Im Ausgangsstadium liegt eine bearbeitete oder polierte, also bereits verdichtete Oberfläche vor. Durch direkte Beregnung kommt es zu Lösungsprozessen am Calcit und damit einen unmittelbaren Anstieg der Rauigkeit. VILES konnte schon nach zwei Monaten direkter Beregnung morphologische Veränderungen auf Calcitoberflächen nachweisen [134].

Binnen kurzer Zeit nach erfolgter Exposition bildet sich ein dünner Oberflächenfilm, der durch Mikroorganismen besiedelt und deshalb auch als "Biofilm" bezeichnet wird. Darüber hinaus kann es schnell zu einer gelben Verfärbung der Marmoroberfläche kommen. Sie ist bei unverwittertem Gefüge auf der äußersten Oberfläche lokalisiert und rührt von Eisen- und Manganoxiden her, die am Ort ausgefällt und oxidiert werden. An regenexponierten Flächen ist die Bildung des Oberflächenfilms gestört.

Daneben schlagen sich lipophile Kohlenwasserstoffe (VOC/NVOC) auf der Oberfläche nieder und können ihren Beitrag zur Filmbildung leisten.

Die Summe dieser Prozesse kann man in einem ersten Stadium der Verwitterung zusammenfassen und als einsetzende Patinabildung bezeichnen. Dass Braun- und Schwarzfärbungen von Marmoroberflächen oft ihre Ursache in einer mikrobiologischen Besiedlung haben können, zeigt **Abb. 50**. Der mikrobiologische Ursprung ergibt sich aus der Beobachtung, dass im Bereich des von

der Bronzeschraube ablaufenden Wassers, aufgrund dessen geringen Gehalts an löslichen, bioziden Cu-Ionen, die Patinabildung verhindert wird.

Abb. 49 wird der Zustand des Grabmals Wagmüllers im Winter (links), wenn die Organismen zum Teil abgestorben oder inaktiv sind, der Situation im Frühling (rechts) gegenübergestellt.

Sobald die durch den Film hervorgerufene Verdichtung der Oberfläche einen gewissen Grad überschreitet, beginnt ein zweites Stadium, das durch Lösungsprozesse und Sulfatierung unterhalb des Films charakterisiert wird. An exponierten Stellen steigt die Rauigkeit bis zu einem maximalen Wert an. Weiterer Lösungsangriff äußert sich in einem Zurückweichen der originalen Oberfläche. Bei Marmor muss man von einem Materialverlust zwischen 4 und 34 $\mu\text{m/a}$ ausgehen [135].

Abb. 51 zeigt einen Dünnschliff einer Probe verwitterten Carrara Marmors mit bereits fortgeschrittener Zerstörung des Korngefüges. Der Stein ist mit einem ca. 100 μm dicken, glatten, schwarzen Film überzogen. Unter diesem Film, der die originale Oberfläche repräsentiert, ist die Umwandlung von Calcit in Gips fortgeschritten. Die Calcit-Kristalle, sind teilweise in Pseudomorphose in Gips umgewandelt und haben dabei ihre Form behalten [136, 138]. **Abb. 51** zeigt daneben auch, wie stark lokalisiert es in der Oberflächenzone des Marmors zu einer Sulfatierung kommen kann.

Die Sulfatierung kann sich bis in eine begrenzte Tiefe im Porenraum fortsetzen, wo der Gips zusätzliche Sprengwirkung entwickeln kann. **Abb. 52** zeigt Gipskristalle im Porenraum eines stark verwitterten Laaser Marmors. Die Gipsbildung als Schadensfaktor wurde intensiv von NEUMANN an Natursteinoberflächen untersucht [137].

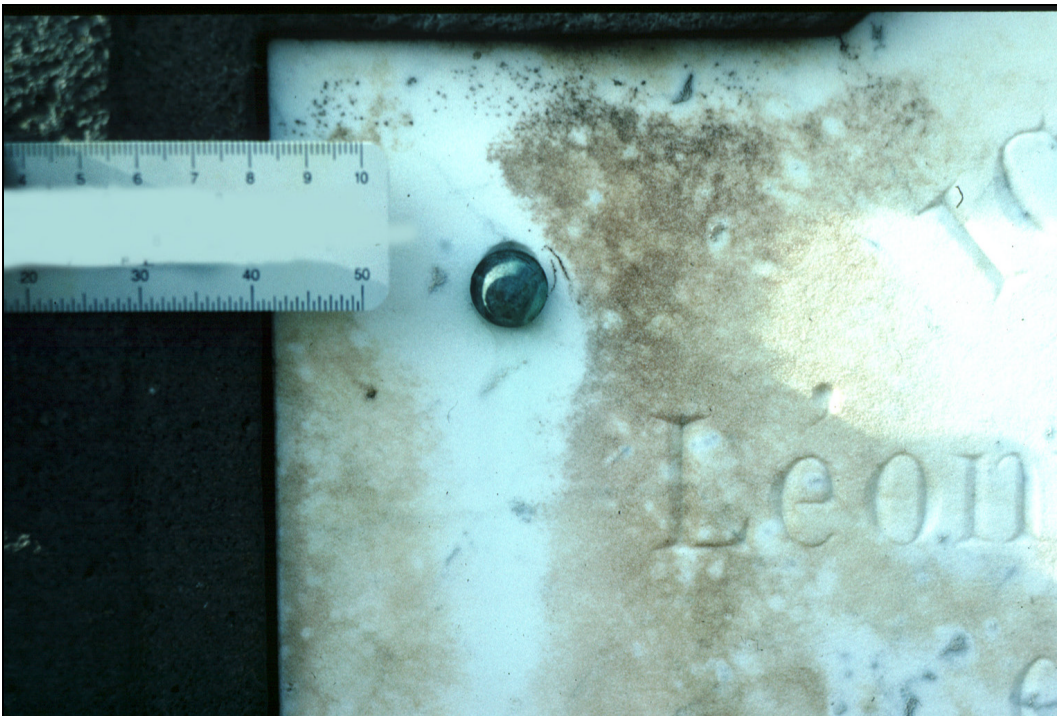


Abb. 50: Braune Biopatina auf Marmorgrabtafel, Friedhof Deux-Chaises, Frankreich

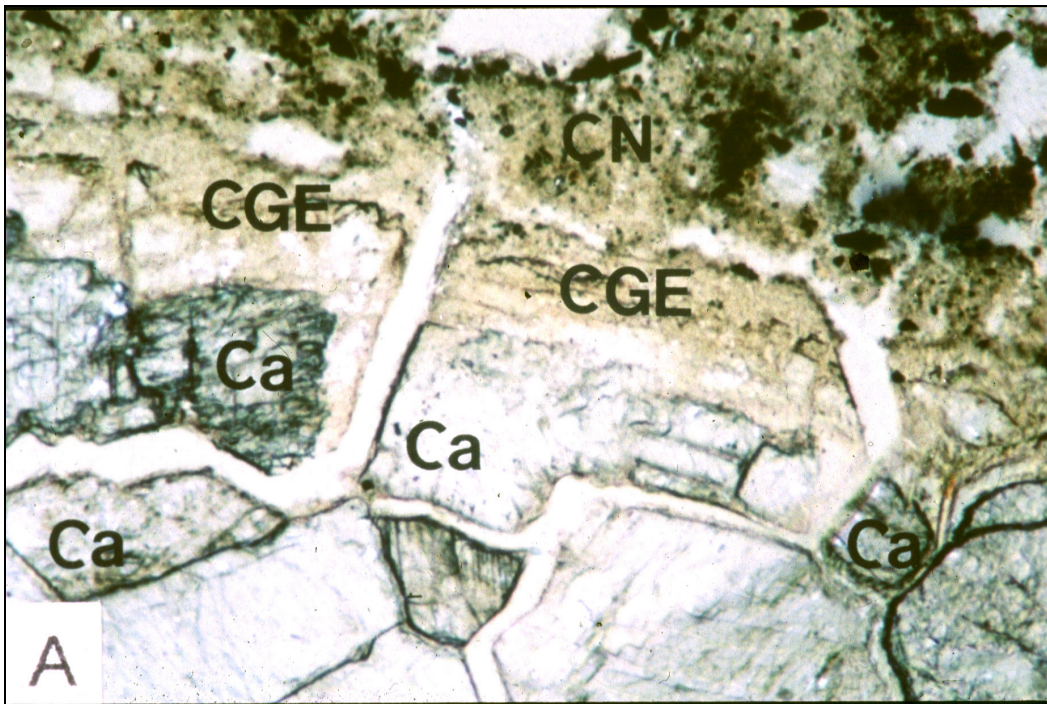


Abb. 51: Schwarze Kruste (CN) und epigene Gipsschicht (CGE) auf einer verwitterten Marmoroberfläche (Ca = Calcit) (Dünnschliff, Nicols) [138]

Eine schnelle Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung des Vergipsungsgrades bietet die FT-IR-Spektroskopie (**Abb. 53**). Dazu wird das Verhältnis der Peakintegrale der ν_4 -Schwingung von Gips (669 cm^{-1}) und der ν_2 -Schwingung von Calcit (875 cm^{-1}) herangezogen [139]. Aufgrund der gewöhnlich starken Anreicherung der Vergipsung im Oberflächenbereich muss für quantitative Angaben das untersuchte Probenkompartiment genau bekannt sein (z.B. Tiefe bei Schabeproben).

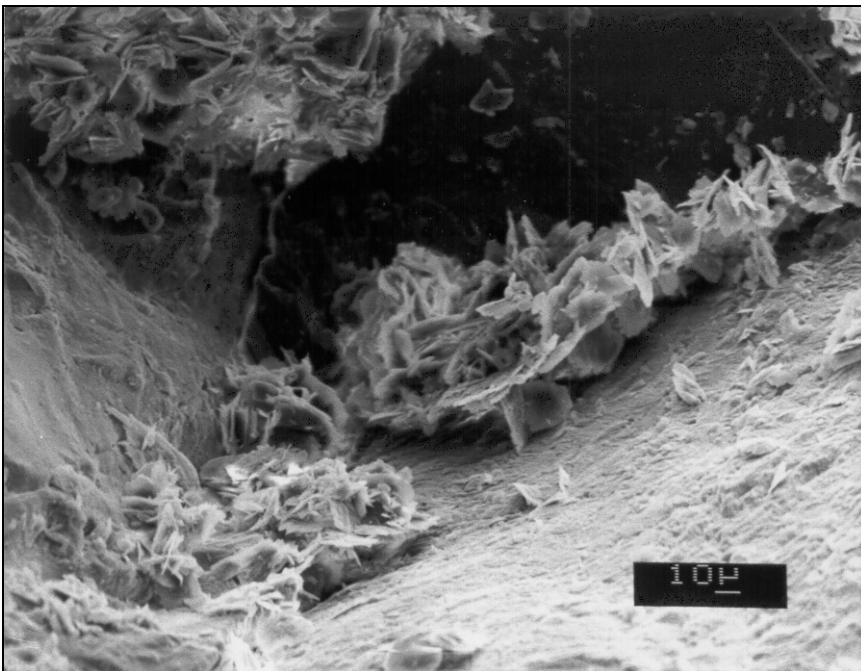


Abb. 52: Gipsanreicherung im Porenraum von stark verwittertem Laaser Marmor

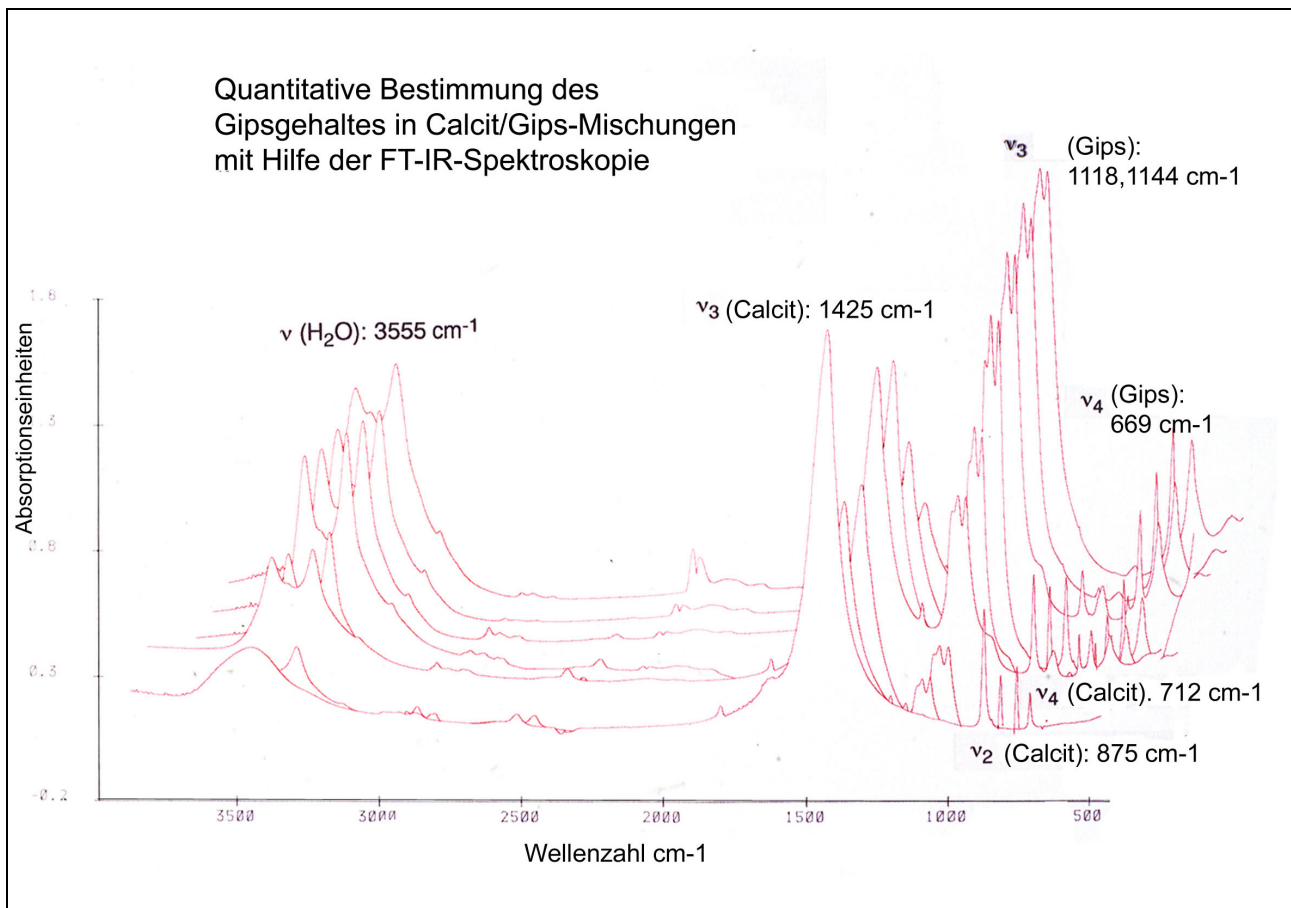


Abb. 53: Quantitative Bestimmung des Gipsgehalts in Calcit/Gips-Mischungen mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie

Was ist die Ursache für die direkt unter der Oberfläche ablaufende Sulfatierung? Berechnungen mit der Finiten-Element-Methode ergaben für den Sander Schilfsandstein (bruchfrisch) nach computersimulierten Berechnungs- und Trocknungszyklen ein Maximum der Feuchteverteilung in einer Tiefe von ca. 20 mm [140]. Für kristallinen Marmor können strukturell ähnliche Verhältnisse mit wesentlich geringeren Absolutwerten angenommen werden. Eine Diskordanzzone in der Oberfläche sollte die Differenzierung der Verteilung noch verstärken.

Vergleichbare Überlegungen wurden bereits von KIESLINGER [141] angestellt: "Hat die oberflächliche Verdichtung des Gesteins (...) die durch Verklebung der Poren von außen durch Ruß befördert wird, einen gewissen Grad erreicht, so bewegen sich die Lösungen an der Innenseite der Krusten, wo sie aus verschiedenen Gründen viel stärker lösend wirken, bis es endlich zum Aufblättern und Abreißen der Krusten kommt, wodurch das zerstörte Innere des Gesteins bloßgelegt wird".

Dieses Zitat, von KIESLINGER auf den Leithakalk bezogen, müsste aus heutiger Sicht noch um den Begriff "Schale" ergänzt werden. Die Ablösung solcher Schalen bedeutet den Verlust der originalen Oberfläche und damit in manchen Fällen den Verlust des Kunstwerkes dessen Informationen zum großen Teil in seiner Oberfläche festgeschrieben sind. **Abb. 54** zeigt eine ausgeprägte Schalenbildung an dem Unterarm eines Puttos vor dem Königlichen Dramatischen Theater "Dramaten" in Stockholm (a). Bei der während der neunziger Jahre durchgeführten

Restaurierung wurden die Putti gereinigt. Dabei ging mit der Schale auch ein wesentlicher Bestandteil der Oberflächeninformation verloren (**b**).

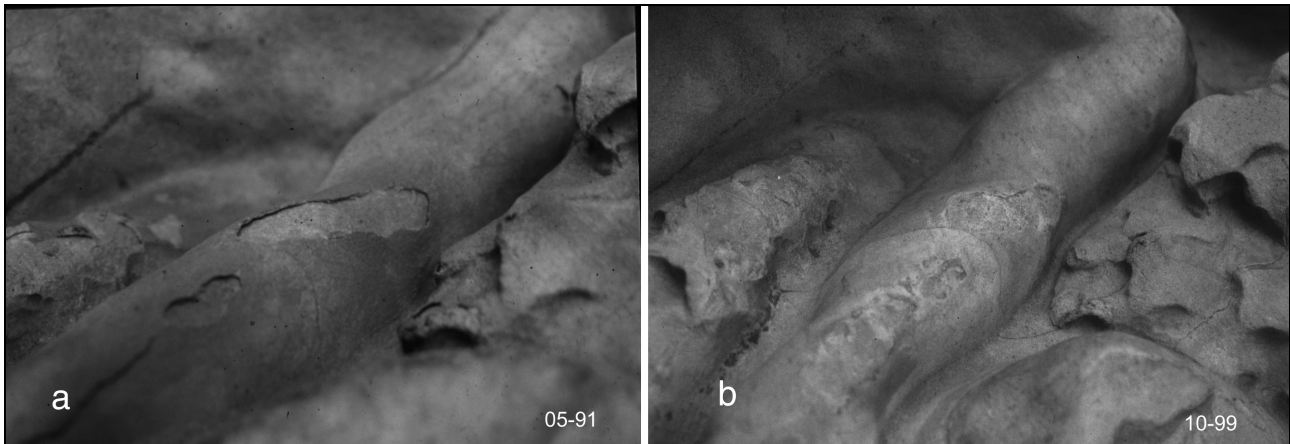


Abb. 54: Schalenbildung an einem Putto aus Ekeberg-Marmor vor dem Königlichen Dramatischen Theater "Dramaten" in Stockholm (1901-1908) vor (**a**) und nach (**b**) der Restaurierung

Parallel zu den unter der Oberfläche ablaufenden Prozessen kann sich auf dem ursprünglichen Oberflächenfilm eine Kruste aufbauen. Begünstigt wird ihr Aufbau von den adhäsiven Eigenschaften des Films. Eisen- und Aluminiumoxide, Quarz, Ruß, aber auch Calcit stellen die Hauptbestandteile des Staubantrags dar. Krusten sind durch erhöhte Titan- (z.B. aus Pigmenten) und Bleigehalte (Autoverkehr) charakterisiert. Außerdem reichern sich lösliche Alkalisalze an. An Stellen, wo der ursprüngliche Film aufreißt, können gesteinsimmanente Ionen (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+}) in den Krustenbereich transportiert werden und an weiterer Versinterung mitwirken.

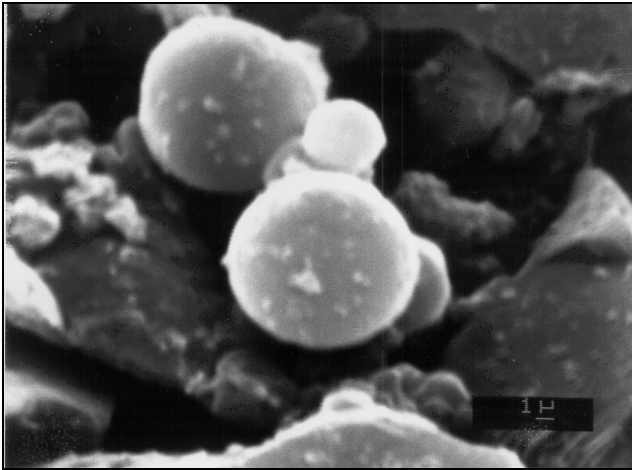


Abb. 55: Flugascheteilchen auf Marmoroberfläche

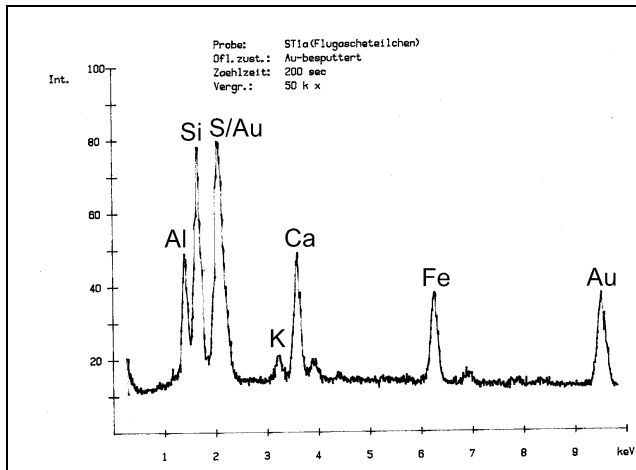


Abb. 56: EDX-Spektrum Flugascheteilchen (Au-besputtert)

Flugascheteilchen, denen eine wichtige Funktion bei der Oxidation des adsorbierten SO_2 - und damit eines entscheidenden Schrittes bei der Sulfatierung - aus der Luft zugeschrieben wird [142], werden oft in schwarzen Krusten gefunden (Abb. 55). Schätzungen gehen z.B. für die Vereinigten Staaten von einer jährlichen Kohleflugascheemission von 2,5 Millionen Tonnen aus [143]. Sphärische Teilchen mit glatter Oberfläche und vergleichbarem Röntgenfluoreszenzspektrum (Abb. 56) können als Kohleflugascheteilchen von anderen Partikeln botanischen, mineralischen oder marinen Ursprungs unterschieden werden [144, 145, 146, 147, 148].

6.1.2 Verwitterungsprozesse im

Kornverband - Strukturzerstörung

Erstmals wird das Phänomen der totalen Strukturzerstörung im Inneren einer Marmorskulptur von STOIS in den dreißiger Jahren beschrieben [195]. Die damals erst ca. 80 Jahre alten Nischenskulpturen der Münchner Glyptothek aus Laaser Marmor hatten dieses Phänomen entwickelt und bereits erste Teile verloren. Unter einer "Staubkruste" hatte sich eine weiße feste "Schale" des Marmors erhalten, darunter aber hatten die Calcitkörner ihren Zusammenhalt gänzlich verloren und "zuckerten".



Abb. 57: Gebogene Marmorgrabplatte, Alter Südlicher Friedhof, München

Es ist im Jahr 1978, als in Potsdam-Sanssouci, gleichsam über Nacht und ohne erkennbare mechanische Einwirkung eine Marmorskulptur in unzählige Stücke zerfällt und die Fachwelt mit dem Phänomen der Innenverwitterung bzw. Strukturzerstörung konfrontiert [149]. Die Figur stand in einer nach Norden offenen Loggia in einer geschützten Nischensituation. Der Vorfall war Anlass für den Physiker KÖHLER, die Ultraschallmesstechnik zur Entwicklung seiner Theorie von der "Totalen Strukturzerstörung" heranzuziehen [68].

FUCHS erkennt bereits 1829 den schädlichen Einfluss der Temperaturbelastung auf den Kornverband von Marmor: "Bemerken muss ich hierbei noch, dass manchmal Steine, insbesondere Marmor, nach sehr kalten Winternächten zerspringen, wenn sie am Tage durch die Sonne erwärmt werden" [150]. Zur Reduktion der Frosteinwirkung wird von LEONHARD 1856 die Isolierung von Brunnensärgen aus Marmor mit Pferdemist empfohlen [187].

Thermischer Stress resultiert insbesondere aus der Anisotropie der thermischen Ausdehnung von Calcit [151]. In Richtung der c-Achse dehnt sich der Calcitkristall bei Erwärmung um $26 \mu\text{m/m}\cdot\text{K}$, während er sich senkrecht dazu in

Richtung der beiden anderen Achsen um $-6 \mu\text{m/m}\cdot\text{K}$ zusammenzieht (Abb. 58). In der Folge entstehen entlang der Korngrenzen [152, 153] und intrakristallin Mikrorisse (vgl. Kapitel 4).

Die thermische Dilatation ist nicht im strengen Sinne reversibel. Es kann bei vielen Marmoren eine residuelle Dilatation nach Abkühlung (thermische Hysterese) gemessen werden [154]. Dabei ist die Anisotropie sowohl des thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch der residuellen Dilatation für Marmor mit ausgeprägter Textur am höchsten [155]. Die daraus folgende Erhöhung der Porosität muss, bei behinderter Dehnung unmittelbar zu einer Biegung führen, die dem Phänomen der "Gebogenen Marmorplatten" zugrunde liegt (Abb. 57) [38, 156]. Nicht zufällig sind die meisten betroffenen Platten mit der konvexen (bauchigen) Seite nach Süden exponiert. Es ergibt sich unmittelbar daraus die Wichtigkeit einer entsprechend gewählten Verankerung bei der Verkleidung von modernen Gebäuden mit Marmorplatten. Bekannte pathologische Fälle sind die Marmorverkleidungen an der Finlandia Halle in Helsinki (mit konkaver Verbiegung), das Amoco Gebäude in Chicago oder die eingangs erwähnte Grande Arche de la Défense in Paris.

Auch CHIESURA stellte durch umfangreiche Ultraschallmessungen an der aus 18 übereinanderliegenden Blöcken aus Carrara Marmor aufgebauten Trajanssäule aus dem 2. Jahrhundert in Rom fest, dass Temperaturbelastungen bei der Verwitterung eine hervorragende

Rolle spielen. So wurden die niedrigsten Geschwindigkeiten im äußeren Zylindermantel auf der Südseite, die höchsten auf der Nordseite gemessen. [67]

Durch die Erhöhung der Porosität aufgrund der thermischen Belastung wird das Netzwerk für kapillaren Transport vergrößert, welches das Eindringen von Lösungen unter die Oberfläche erleichtert [157]. Es kommt zur Auflösung von Calcit (**Abb. 59, Abb. 60**), seiner Sulfatierung oder Wiederkristallisation als Sekundärarcalcit an anderem Ort.

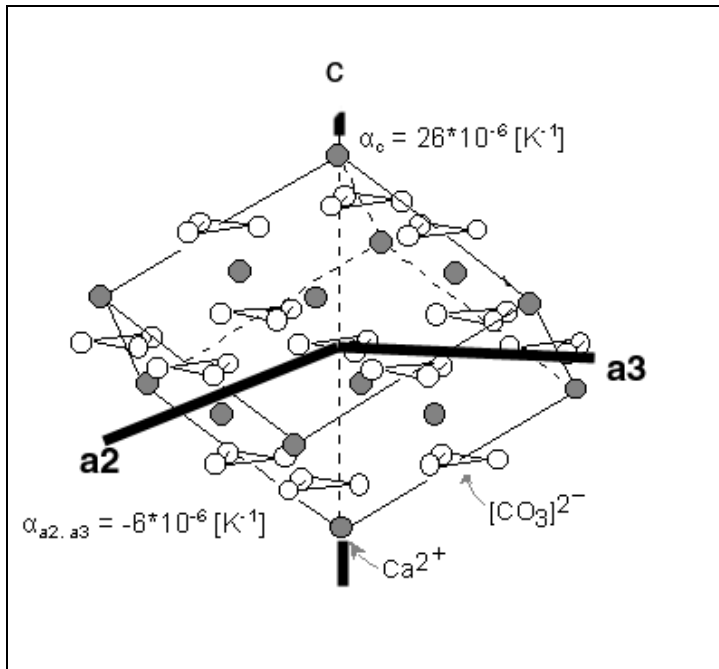


Abb. 58: Thermale Dilatationskoeffizienten von Calcit und ihr Zusammenhang mit der kristallographischen Orientierung

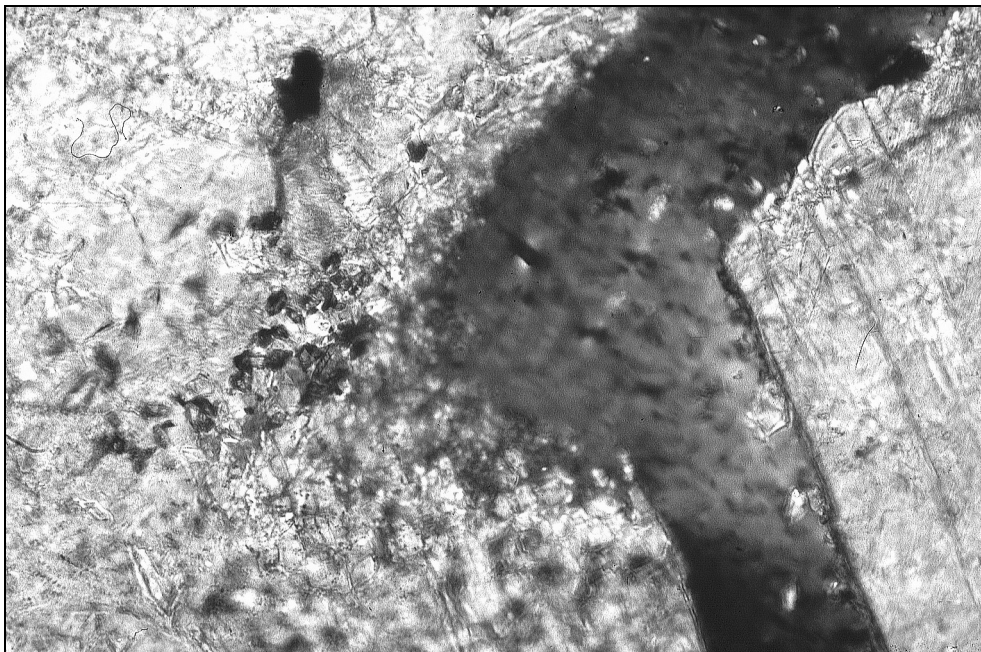


Abb. 59: Anlösung von Calcitkörnern durch Porenlösungen – Verwitterter Laaser Marmor (Bildkante 0,5 mm)

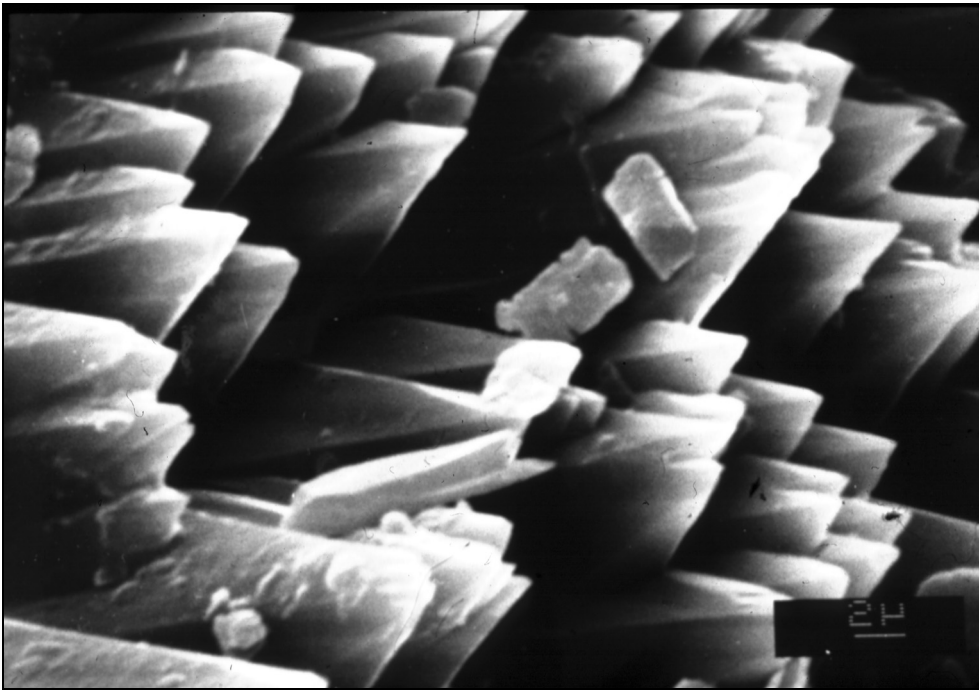


Abb. 60: Lösungsmuster von stark verwitterten Calcitkörnern in Laaser Marmor

6.1.3 Zur Geschichte der Schwefeldioxid-Belastung

Schwefelverbindungen werden als Verursacher der Vergipsung hauptsächlich in städtischer Umgebung bereits 1885 von WITZ [158] erkannt ("La présence de l'acide sulfurique a été remarquée dans les eaux pluviales des villes manufacturières; dans les villes, la surface des marbres se dépolit à la longue et se transforme superficiellement en sulfate de chaux") sowie etwas später auch von SENDTNER [188]

Die durchschnittlichen SO_2 -Konzentrationen sind in Europa seit mindestens 20 Jahren beständig zurückgegangen. Für fünf amerikanische Großstädte errechnete LIPFERT aus demographischen Daten und Angaben über den Ölverbrauch für unser Jahrhundert maximale Jahresmittelwerte zwischen 100 und 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [159] zwischen 1920 und 1950. Schätzungen aufgrund desselben Datenmaterials geben für Europa einen sehr leichten Anstieg der SO_2 -Emissionen zwischen 1930 und 1980. Prozentual wesentlich höhere Zuwächse waren allerdings in Asien, Südamerika oder Afrika zu verzeichnen [160].

Einige historische Daten der SO_2 -Belastung sind in moderne Einheiten ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) umgerechnet in **Tabelle 10** einander gegenübergestellt. Für die Umrechnung der temperatur- und druckunabhängig in ppm/ppb angegebenen Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden eine Temperatur von 20 °C und ein Druck von 1013 mbar angenommen und damit das (auf 0 °C bezogene) Molvolumen korrigiert.

Die angegebenen Werte liegen durchwegs sehr hoch. Die von GERLACH in der Nähe zu schweflige Säure bzw. Schwefelsäure emittierenden Fabriken gemessene Maximalkonzentration überschreitet den MAK-Wert (5 mg/m^3) für SO_2 um das über 50-fache.

Die von HIRSCHWALD aus einem amtlichen Bericht der Wiener Weltausstellung zitierten Werte für die durchschnittliche SO_2 -Belastung der Luft liegen ebenfalls um ein Vielfaches über den heutigen Konzentrationen [15].

Quelle	Ort	Jahr	Angabe	SO ₂ (µg/m ³)
GERLACH nach KAISER [161]	je nach Nähe zum Emittenten	vor 1915	min: 0,05 mg/m ³ SO ₃ max: 331,3 mg/m ³ SO ₃	40 265095
HIRSCHWALD [15]	London Manchester Ländlich (UK)	vor 1911	1,67 g/1000m ³ H ₂ SO ₄ 2,518 g/1000m ³ H ₂ SO ₄ 0,47 g/1000m ³ H ₂ SO ₄ /	1091 1645 307
INNES nach BRIMBLECOMBE [162]	London, Westminster Bridge	1930 1940	160 ppb 120 ppb	426 320

Tabelle 10: Historische Angaben für SO₂-Belastung in der Luft umgerechnet in µg SO₂/m³

Quelle	Ort	Jahr	Angabe	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
SENDTNER [188]	München frischer Schnee nach einigen Tagen	1885/1886	7-8 mg/kg H ₂ SO ₄ max: 91,50 mg/kg H ₂ SO ₄	6,9-7,8 89,6
RUSSEL nach KAISER [161]	London, Hamiltonterrasse London Bartholomews	vor 1915	13,5 mg/l SO ₂ 24,1 mg/l SO ₂	20 36
HIRSCHWALD [15]	Dornigies (Frankreich) Douai (Frankreich)	vor 1911	56,4 mg/l SO ₃ 19,1 mg/l SO ₃	67,7 22,9
HERMES Run-off Messungen [163]	München	1999-2000		2,2
EUROMARBLE	Stockholm Moskau	1991-1995		0,75 2,45

Tabelle 11: Historische Sulfatgehalte im Regenwasser (mg/l) im Vergleich zu HERMES –Daten für München (1998-2000) umgerechnet in mg Sulfat/l

BRIMBLECOMBE fand einen stetigen Rückgang der SO₂-Belastung in Central London seit mit Beginn der dreißiger Jahre auf der Westminster Bridge regelmäßige Schadstoffmessungen durchgeführt werden. Die Konzentrationen auf der Westminster Bridge fielen Anfang der neunziger Jahre auf Werte zwischen 20 und 30 µg/m³ [162].

KIESLINGER beklagt 1932 das Fehlen jeglicher Daten über die SO₂-Belastung in Wien und verweist auf die vorbildliche Arbeit des "Committee on atmospheric pollution" in Großbritannien [196].

Die erhöhten SO₂-Konzentrationen in der Luft finden eine Entsprechung in gestiegenen Sulfatkonzentrationen im Regenwasser. Im Rahmen des HERMES-Expositionsprogramms gemessene Sulfatgehalte im Regenwasser liegen um 2 mg/l [163]. Die einzigen beiden Expositionsorte im EUROMARBLE-Expositionsprogramm, an denen die Ionengehalte im Niederschlag bestimmt wurden, zeigen langjährige Mittelwerte für Sulfat von 0,75 mg/l

(Stockholm) und 2,45 mg/l (Moskau). In stark industrialisierter Umgebung in Frankreich und London wurden Anfang des 20. Jahrhunderts 10-20fach höhere Konzentrationen gemessen. Aufschlussreich sind die Ergebnisse von SENDTNER, der den Sulfatgehalt im Schnee in München an verschiedenen belasteten Orten gemessen hat. Er stellte fest, dass Schnee als eine sehr aktive Senke für SO_2 in der Luft wirkt. Frisch gefallener Schnee enthält 7-8 mg/l Sulfat, nach wenigen Tagen können über 10 mal höhere Konzentrationen erreicht werden.

Bis in die jüngste Vergangenheit hinein gab es in der DDR eine höhere SO_2 -Belastung als in Westeuropa. So wurden in Erfurt noch 1988 SO_2 -Gehalte zwischen 225 und 375 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen [164]. Auch in Leipzig wurde der gesetzlich festgelegte Langzeitgrenzwert von einem hohen Prozentsatz der Messwerte insbesondere bei SO_2 und Schwebstaub Anfang der siebziger Jahre deutlich überschritten [165]. Dabei traten große Unterschiede in den Mittelwerten zwischen Heiz- und Nichtheizperioden auf (Abb. 61). Publiizierte Spitzenwerte erreichen bis zu 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in unmittelbarer Nähe einer Buntmetallhütte (0,5 km Abstand) [166]. Eine große Abhängigkeit besteht zwischen SO_2 -Gehalt, Windgeschwindigkeit und Windrichtung [167]. In den letzten Jahren gleichen sich die SO_2 -Werte langsam den z.B. in München gemessenen Werten an: Abb. 61 zeigt den sinkenden Verlauf der Monatsmittelwerte der SO_2 -Belastung seit 1992 für Leipzig und München im Vergleich.

In der Atmosphäre anzutreffendes SO_2 stammt zu ca. 70% aus der Kohleverbrennung und zu ca. 16% aus der Erdölverbrennung. 1982 wurden vom Gebiet der Bundesrepublik Deutschland ca. 2,9 Millionen Tonnen SO_2 in die Umwelt gebracht. Aufgrund einschneidender gesetzlicher Maßnahmen (z.B. Bundesimmissionsschutzgesetz und Großfeuerungsanlagenverordnung) ist die Tendenz abnehmend.

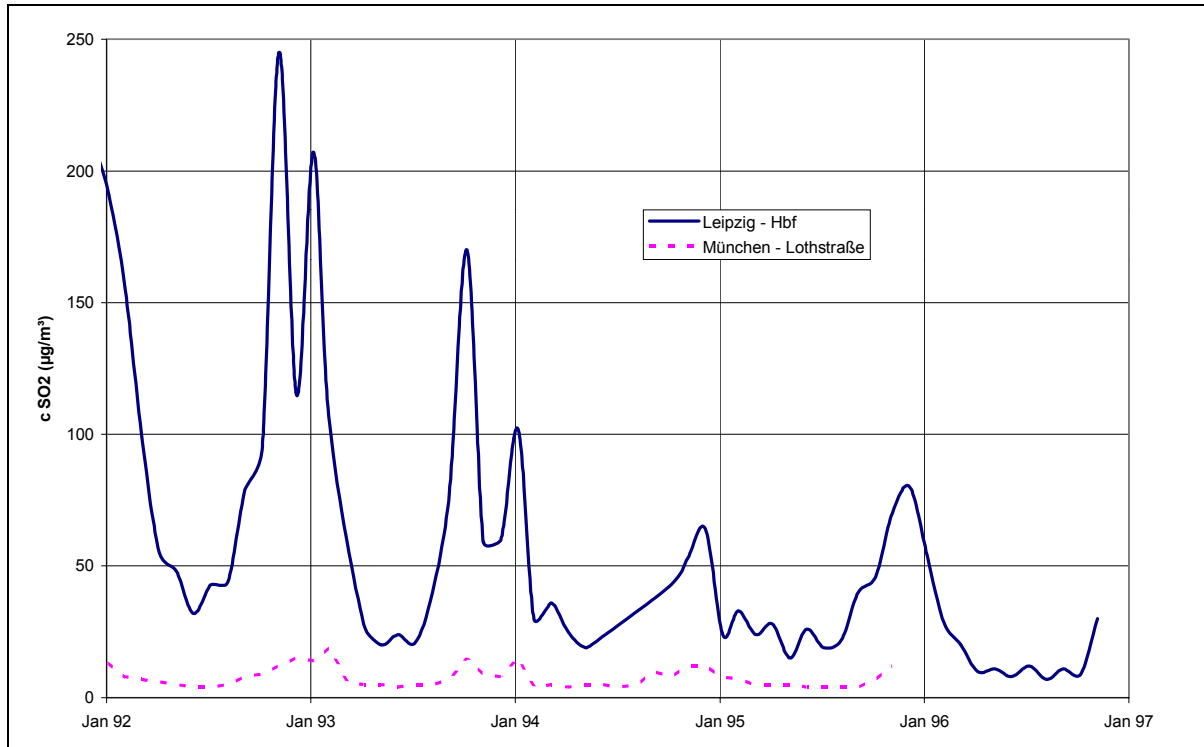


Abb. 61: Monatsmittelwerte der SO_2 -Konzentration seit 1992 in Leipzig [168] und München [169].

Im früheren Bundesgebiet haben die SO₂-Emissionen in den 80er Jahren um 70% abgenommen. Dies ist vor allem auf den Ausbau der Abgasentschwefelung im Kraftwerksbereich sowie auf die Substitution emissionsintensiver Brennstoffe zurückzuführen.

Dagegen stiegen im Gebiet der ehem. DDR die Emissionen bis 1987 an, vor allem weil in den Kraftwerken zunehmend Braunkohle mit steigenden Schwefelgehalten verfeuert wurde. Durch wirtschaftliche Umstrukturierung, die Stilllegung veralteter Anlagen sowie den Einsatz emissionsgünstigerer Brennstoffe sanken die Emissionen seit 1990 beträchtlich [170]. Inzwischen werden nahezu flächendeckend Werte unter 25 µg/m³ gemessen. Diese Entwicklung lässt sich anhand der erhobenen Messdaten an fast allen Standorten des EUROMARBLE-Expositionsprogramms nachvollziehen (**Tabelle 29**).

Die vorliegenden Umweltdaten lassen eine markante Abschwächung der Sulfatierungsprozesse an Marmoroberflächen in der Zukunft in Europa erwarten. Angesichts dieser hohen Konzentrationen muss der historische Aspekt der Luftverschmutzung für die Beurteilung des Verwitterungszustandes einer Marmoroberfläche besondere Beachtung finden. Aus diesen Messdaten lässt sich schließen, dass für seit 1930 exponierte Kunstwerke fast 90 % der gesamten erhaltenen SO₂-Dosis vor 1970 angefallen sind. Für ältere Kunstwerke ist das Verhältnis noch einseitiger.

6.2 Die ersten Schritte der Marmorverwitterung

6.2.1 Struktur des Marmor-Expositionsprogramms

Im Rahmen des EU 496 EUROCARE-EUROMARBLE Projekts wurde Anfang 1992 ein Freiluftexpositionsprogramm für Prüfkörper aus Marmor gestartet, um die ersten Schritte der Marmorverwitterung in Europa zu erfassen [171].

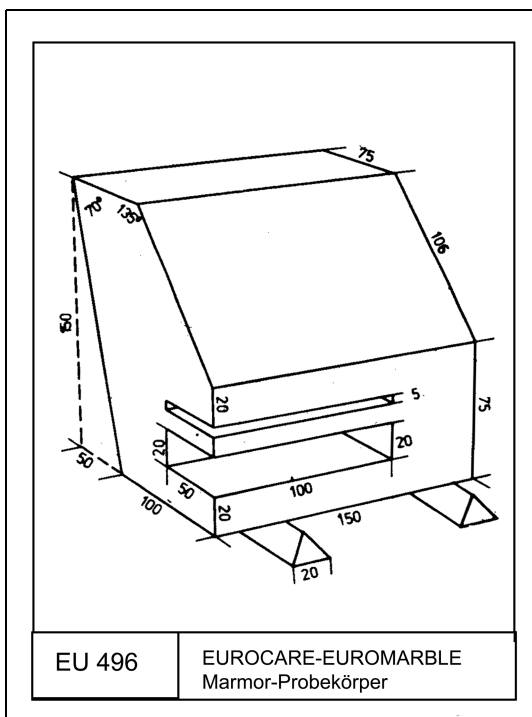


Abb. 62: Design der Standard-Prüfkörper im EUROMARBLE-Expositionsprogramm

Die Prüfkörper mit einem speziell entworfenen Design wurden in zweifacher Ausführung, mit polierter und mit geschnittener Oberfläche gefertigt [172]. Im Design des Prüfkörpers wurde versucht, geschützte und frei bewitterte Bereiche nebeneinander anzulegen (**Abb. 62**). Die Anfertigung der Proben erfolgte zentral bei der Fa. Preßbau in Oberhausen, die Proben wurden im Herbst 1991 versendet, die Exposition begann im Januar 1992. Die Proben stehen auf Teflonstreifen auf einem Metallgitter, um eine freie Luftzirkulation nicht zu behindern, und sind in ungeschützter Position mit ihrer schrägen Frontseite zur Hauptwindrichtung ausgerichtet.

An sieben Expositionsorten in Europa wurden Prüfkörper aus Carrara, Laaser, Pentelischem und Ekeberg Marmor aufgestellt. Die Expositionsorte wurden so gewählt, dass sie in ihrer Gesamtheit die ganze Breite der klimatischen Verhältnisse in Europa repräsentieren (**Tabelle 12**): Sie befinden sich in Stockholm, Göteborg, Moskau, München, Wien, Messina und Arles (**Abb. 64**). Der

Expositionstisch in München befindet sich auf dem Dach des Instituts für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München (**Abb. 63**).



Abb. 63: Expositionsort München – Dach des Instituts für Allgemeine und Angewandte Geologie, München



Abb. 64: Lage der Expositionsorte in Europa (EUROMARBLE und HERMES-Projekt)

Nr	Standort	T (°C)	r.F. (%)	Sonnenschein (h)	SO ₂ (µg/m ³)	NO ₂ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)	CO (mg/m ³)	Niederschlag (mm)	pH
2	Messina	19,0	69,1	2482	20,7	59,2	14,1	3,1	820,3	
3	Göteborg	8,4	77,4		7,9	27,6	39,0	0,6	854,6	4,6
4	Moskau	5,5	72,5	1636	22,6	35,4			719,7	6,1
5	München	9,19	78	1716	8,19	47,46	37,6	1,2	988,2	
6	Wien	11,5	71,5	1937	19,3	38,4			535,5	
7	Stockholm	7,2	71,6	1604	5,2	25,0	44,0		599,8	4,5
8	Arles	14,6	71,5	2628	14,2	28,4			506,3	
9	Patras									
10	Paris (1999-2000)	13,0	73,5		12	50			745,5	6,2

Tabelle 12: Langjähriger (1991-1995) Durchschnitt der Jahresmittelwerte der Klima- und Umweltdaten an den Standorten des EUROMARBLE-Expositionsprogramms

Der Verwitterungsprozess sollte mit zerstörungsfreien Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit und der Oberflächenrauigkeit von Beginn der Exposition an in regelmäßigen Zeitabständen verfolgt werden.

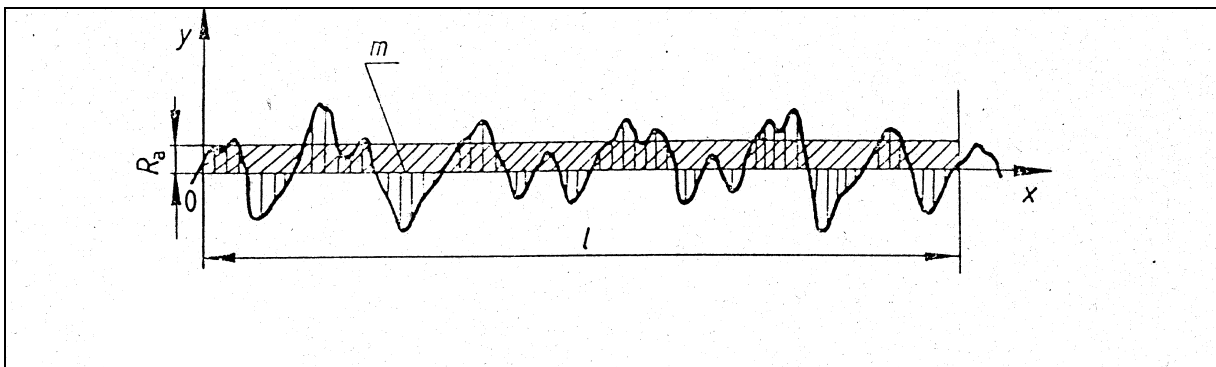


Abb. 65: Der arithmetische Mittenrauhwert R_a (µm) als der Mittelwert aller Distanzen zwischen Rauigkeitsprofil und Mittellinie.

Die Rauigkeitsmessung ist ein verbreitetes Untersuchungsverfahren zur Beurteilung des Verwitterungsfortschritts oder zur Kontrolle von Reinigungsmaßnahmen.

Eine gebräuchliche Methode zur Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit ist die Untersuchung mit einem Kontaktprofilometers [173]. Diese Geräte zeichnen ein Oberflächenprofil auf, von dem mehrere Rauigkeitsparameter nach der DIN 4762 vom Januar 1989 abgeleitet werden können. Dazu zählt z.B. der arithmetische Mittenrauhwert R_a (µm). Der arithmetische Mittenrauhwert ist der

arithmetische Mittelwert der absoluten Werte der Profilabweichungen innerhalb der Bezugstrecke nach

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (\text{G } 13)$$

In der Praxis werden R_a -Werte innerhalb einer Auswertelänge ermittelt, die aus mehreren Bezugswellenlängen besteht. Die Messungen wurden mit einem tragbaren "Perthometer M4P150" (Feinprüf-Perthen, Mahr) durchgeführt. Zu einem Oberflächenprofil tragen Welligkeit und Rauigkeit gleichermaßen bei. Deshalb muss eine Grenzwellenlänge l_g festgelegt werden, die beide Beiträge voneinander trennt. Für eine Messlänge von 4,8 mm ist dies die Grenzwellenlänge l_g 0,8 mm. Das bedeutet, dass alle Oberflächenphänomene, die eine theoretische Wellenlänge besitzen, die diese 0,8 mm überschreitet, ausschließlich der Welligkeit zugerechnet werden und die ermittelten Rauigkeitsparameter nicht beeinflussen. Auf jeder Seite der polierten Standardprüfkörper wurden in willkürlicher Position 10 Messprofile aufgezeichnet.

Daneben wurden noch Sandwich-Oberflächenabdrücke der polierten Standardprüfkörper angefertigt. Dazu wird zunächst mit einem knetbaren Silikonabformmittel (Fa. Kent Dental + Katalysator) ein Rohabdruck gemacht. Dieser wird dann mit einem elastomeren, niedrig-viskosen Silikonabformmaterial (Xantopren L, Bayer + Optosil Activator) nochmals ausgegossen und für den endgültigen Feinabdruck aufgepresst. Die Qualität des Abdrucks ist relativ hoch (vgl. **Abb. 136** bis **Abb. 143** im Anhang). Insbesondere bei empfindlichen Marmoroberflächen sollten diese vorher gut benetzt sein um hydrophobe Wechselwirkungen abzuschwächen.

Die Ergebnisse sollten schließlich mit denen RATHGEN's verglichen werden, der in einem breit angelegten Freilandexpositionsprogramm Anfang des Jahrhunderts einige ausgewählte, damals auf dem Markt befindliche Konservierungsmittel auch an Marmor getestet hat. Er kommt dabei zu folgender Schlussfolgerung [174]: Die Rückwitterung unbehandelten Marmors beträgt je nach Exposition nach zweijähriger Auslagerung zwischen 25 g/m² (Schleswig) und 80-115 g/m². (Hamburg bzw. Berlin) Diese entspricht einer Rückwitterung von ca. 4,6 µm/a für Schleswig und 14,8-21,2 µm/a für Hamburg bzw. Berlin. WEBER hat Anfang der achtziger Jahre für Marmor in regenexponierter Lage in Wien ebenfalls gravimetrisch bestimmte Rückwitterungen zwischen 7 und 18 µm/a gemessen [175]. Nach LIPFERT liegt die durchschnittliche Marmorrückwitterung zwischen 4 und 34 µm/a [135].

6.2.2 Ergebnisse

Im Laufe der Bewitterung und der einsetzenden Patinabildung stellen sich sehr schnell Farbveränderungen in der Marmoroberfläche ein, die sich durch ansteigende b-Werte im L,a,b-Diagramm manifestieren. Diese Verschiebung in Richtung stärkerer Gelbtöne ist auf die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) in eisenhaltigen Bestandteilen des Marmors zurückzuführen. Insbesondere an den Expositionsorten Messina, Arles und Patras kann auch ein Beitrag von Staubdepositionen zur Gelbverschiebung erwartet werden.

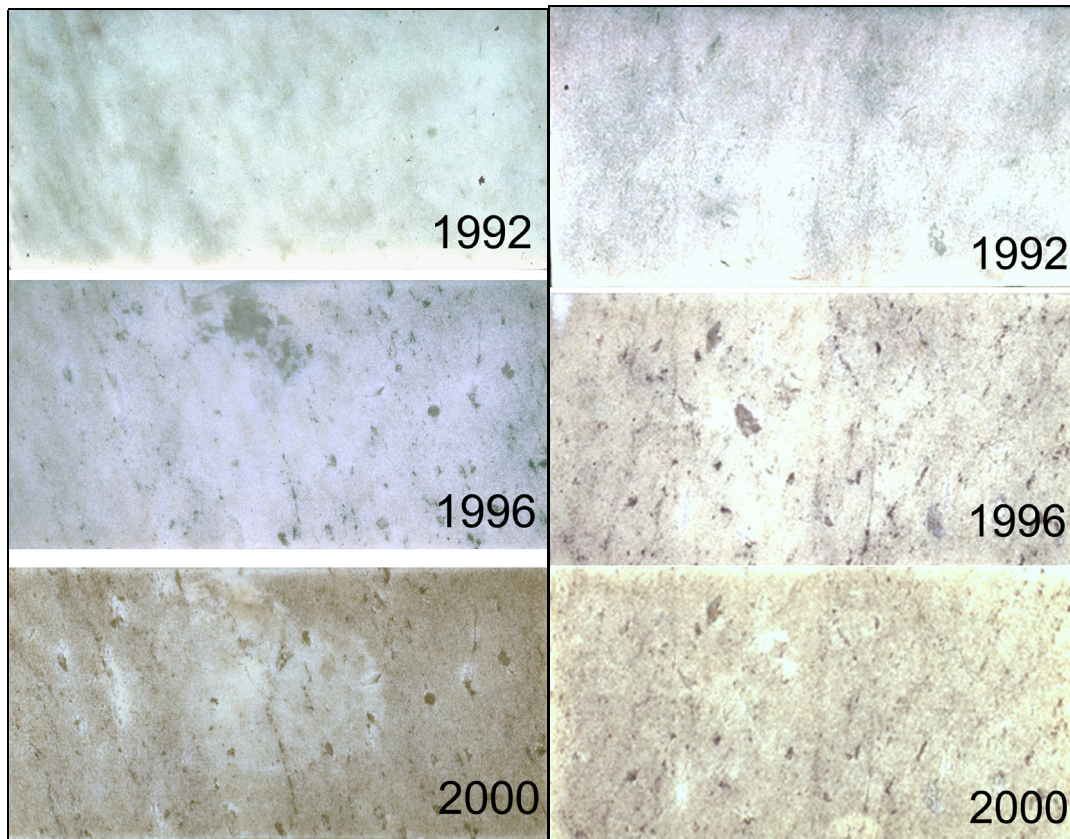


Abb. 66: Farbliche Veränderungen 1992-2000: Ekeberg Marmor links poliert; rechts geschnitten am Standort München (5)

Dieser Effekt ist an allen vier Marmorsorten sichtbar, jedoch graduell unterschiedlich in Abhängigkeit von der Konzentration der eisenhaltigen Verunreinigung. Besonders deutlich ist der Effekt auf den exponierten Flächen (**Abb. 66**)

Schließlich haben auch die L-Werte, die die Position auf der Hell-Dunkel-Achse angeben, eine bestimmte Veränderung erfahren. Bereits 1992 zeigten sie eine Tendenz zu geringfügig niedrigeren Werten, was mit der beginnenden Verschmutzung begründet wurde [74]. Diese Tendenz setzt sich im Lauf der Bewitterung fort (**Abb. 67**). Schließlich kommt es, bedingt durch die Deposition von Staub, in den geschützten Einschnitten der Prüfkörper zum langsamen Aufbau einer schwarzen Kruste (**Abb. 68**).

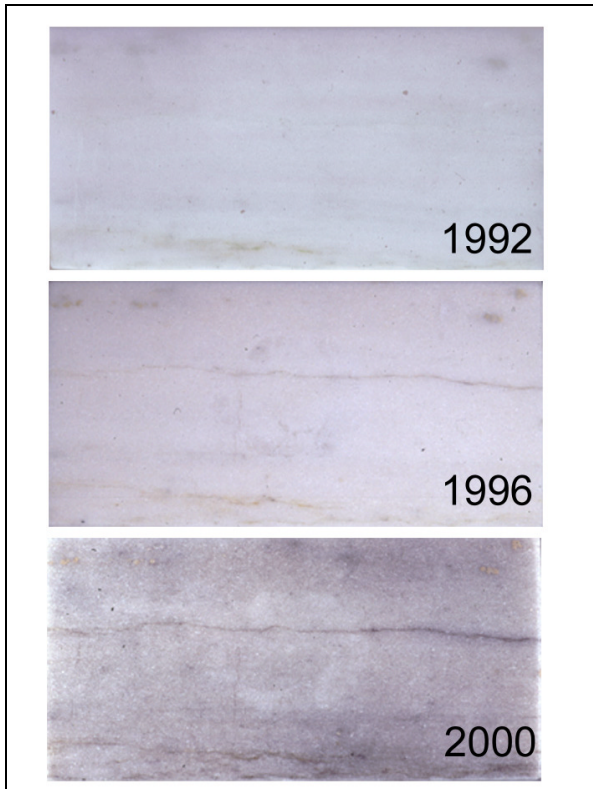


Abb. 67: Pentelischer Marmor Oberfläche:
Farbliche Veränderungen 1992-2000 am Standort
München (5)

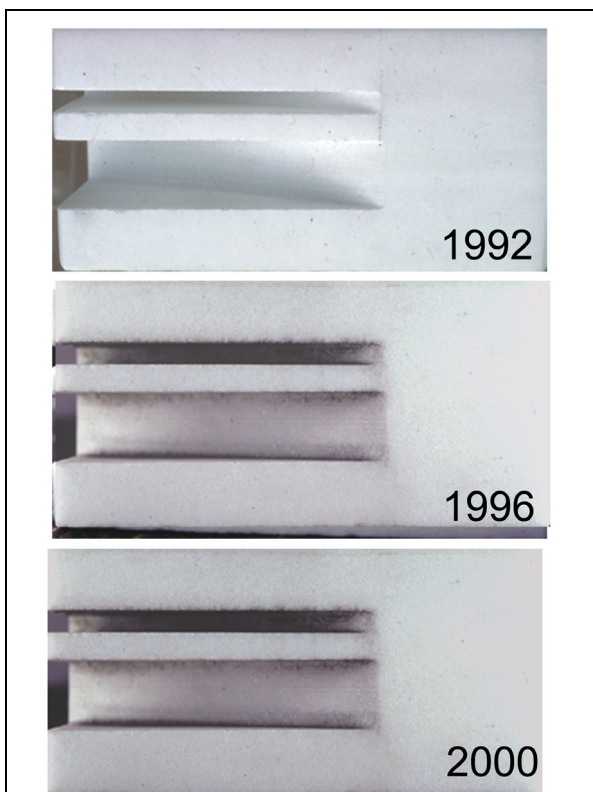


Abb. 68: Laaser Marmor- Frontseite
Veränderungen 1992-2000 am Standort München (5)

Die heute beobachteten Rückwitterungsraten liegen in derselben Größenordnung wie Anfang des letzten Jahrhunderts. In **Tabelle 13** sind die gravimetrisch bzw. durch Auswertung der Ca-Gehalte des Ablaufwassers ermittelten jährlichen Rückwitterungen für Carrara, Ekeberg und Pentelischen Marmor einander gegenübergestellt. Für Carrara Marmor wurden in München und Paris ca. 18-19 $\mu\text{m/a}$ Rückwitterung maximal festgestellt. Der dolomitische Ekeberg Marmor liegt ungefähr um die Hälfte geringer bei nur ca. 10 $\mu\text{m/a}$. Auch die gravimetrische Rückwitterungsberechnung korreliert gut mit der durchschnittlichen Menge des Jahresniederschlags (vgl. München, Stockholm und Paris). Die teilweise negativen Werte für RW_{grav} in Patras (9) scheinen auf die starke Staubdeposition am Standort zurückzuführen zu sein.

Generell fällt auf, dass die Run-off-Messungen stets niedrigere Rückwitterungen als die gravimetrischen Rückwitterungen ergeben (**Abb. 69**). $RW_{\text{run-off}}$ liegt im Schnitt um 50% unter RW_{grav} . Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, dass die Proben auch während der Manipulation durch Abbrechen einzelner Körner eine stärkere Verwitterung vortäuschen können. Dies gilt insbesondere für stark verwitterte Prüfkörper (vgl. die Ergebnisse zu marmocotto, **Tabelle 37**).

Die Silikonabdrücke der Marmoroberflächen zeigen schon nach neun Monaten Freibewitterung einen Lösungsangriff auf die ursprünglich polierten Oberflächen (**Abb. 136** bis **Abb. 143** im Anhang). Der Lösungsangriff folgt den Korngrenzen und Zwillings Ebenen der Calcitkristalle und scheint den Eingang zum Porensystem zu erweitern. Je nach ihrer Orientierung werden die Calcitkörner

unterschiedlich stark angegriffen. Die Dolomitkristalle im Ekeberg Marmor bleiben davon relativ unberührt. Ein selektives Herauswittern der Calcitkörner ist sichtbar (**Abb. 143**).

Ort			CM			CM			PM			PM			EM			EM
	n	RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$)	Std.Feh- ler	n	$RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$)	Std.Feh- ler	n	RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$)	Std.Feh- ler	n	$RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$)	Std.Feh- ler	n	RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$)	Std.Feh- ler	n	$RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$)	Std.Feh- ler
1-Ref	7	15,13	2,90	4	9,91	1,35	7	19,11	1,30	4	8,75	1,15	7	7,47	2,34	4	3,14	0,46
2	1	12,54					1	17,21					1	9,48				
5	3	19,03	0,45	3	11,26	0,07	3	22,32	0,30	3	9,67	0,99	3	10,19	0,57	3	3,60	0,12
7				1	5,86					1	6,01					1	1,78	
9	1	-1,40					1	13,29					1	-6,45				
10	2	18,83	0,15				2	18,16	0,45				2	9,35	0,43			

Tabelle 13: Rückwitterung RW_{grav} und $RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$) für Carrara, Ekeberg und Pentelischen Marmor an ausgewählten Expositionsstandorten in Europa

Gleichzeitig mit der Rückwitterung steigt auch die Rauigkeit, ausgedrückt im arithmetischen Mittenrauhwert R_a (μm). Die Entwicklung der Rauigkeit am Standort München ist für die vier exponierten Marmore im Anhang in **Abb. 144** bis **Abb. 147** dargestellt. Je nach Expositionsgrad der betroffenen Fläche steigt der Mittenrauhwert als lineare Funktion der Expositionsdauer unterschiedlich stark an. Mit der Freibewitterung beginnt somit auch bei der Oberflächenrauigkeit eine Diversifizierung, wie sie an anderer Stelle für die Ultraschallgeschwindigkeit nachgewiesen wurde (vgl. **Abb. 77** und **Abb. 78**). Die maximale Steigung des Rauigkeitsverlaufs wird auf der Ober- und Schrägfläche der Prüfkörper gemessen, während die abgeschatteten Hinterseiten teilweise noch nahezu die Politur des Ausgangszustands erhalten haben. Die maximalen Steigungen der Rauigkeitsverläufe wurden durch lineare Regression berechnet und sind für die verschiedenen Expositionsorte in **Abb. 70** dargestellt. Während der Ekeberg Marmor niedrige Werte mit relativ homogener Verteilung auf die Orte aufweist, ist für die drei calcitischen Marmore die Rauigkeitsprogression in München, Göteborg und Messina am schnellsten. Diese Standorte sind auch die mit der höchsten durchschnittlichen Jahresniederschlagsmenge (**Tabelle 12**).

Folglich ergibt sich auch für die calcitischen Marmore eine zufriedenstellende Korrelation zwischen Rauigkeitsprogression und Jahresniederschlagsmenge (**Abb. 71**). Für den dolomitischen Ekeberg Marmor lässt sich eine analoge Korrelation nicht aufstellen, da die Selektivität des Auflösungsprozesses, verbunden mit herauswitternden Komponenten (z.B. Tremolit) zu einer höheren Rauigkeit führt.

Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit der amerikanischen NAPAP -Studie [254], die zu dem Schluss kommt, dass trockene Deposition von SO_2 und Salpetersäure 7-26% und nasse Deposition ("Saurer Regen") ca. 10% zur chemischen Kalksteinverwitterung beitragen. Den restlichen, größten Anteil übernimmt nach den Erkenntnissen der NAPAP-Studie die natürliche Auflösung des Calcits durch reines Wasser.

Bei sinkenden SO_2 -Gehalten in der Luft scheint die Verwitterung im Oberflächenbereich kristallinen Marmors hinreichend mit Schadensfunktionen erklärbar, die als einzigen Parameter die Jahressumme des Niederschlags beinhalten. Der Mittenrauhwert R_a steigt als lineare Funktion mit ca. $0,001\mu\text{m/mm}$ Niederschlag und Jahr an, in München also um ca. $1\mu\text{m/a}$.

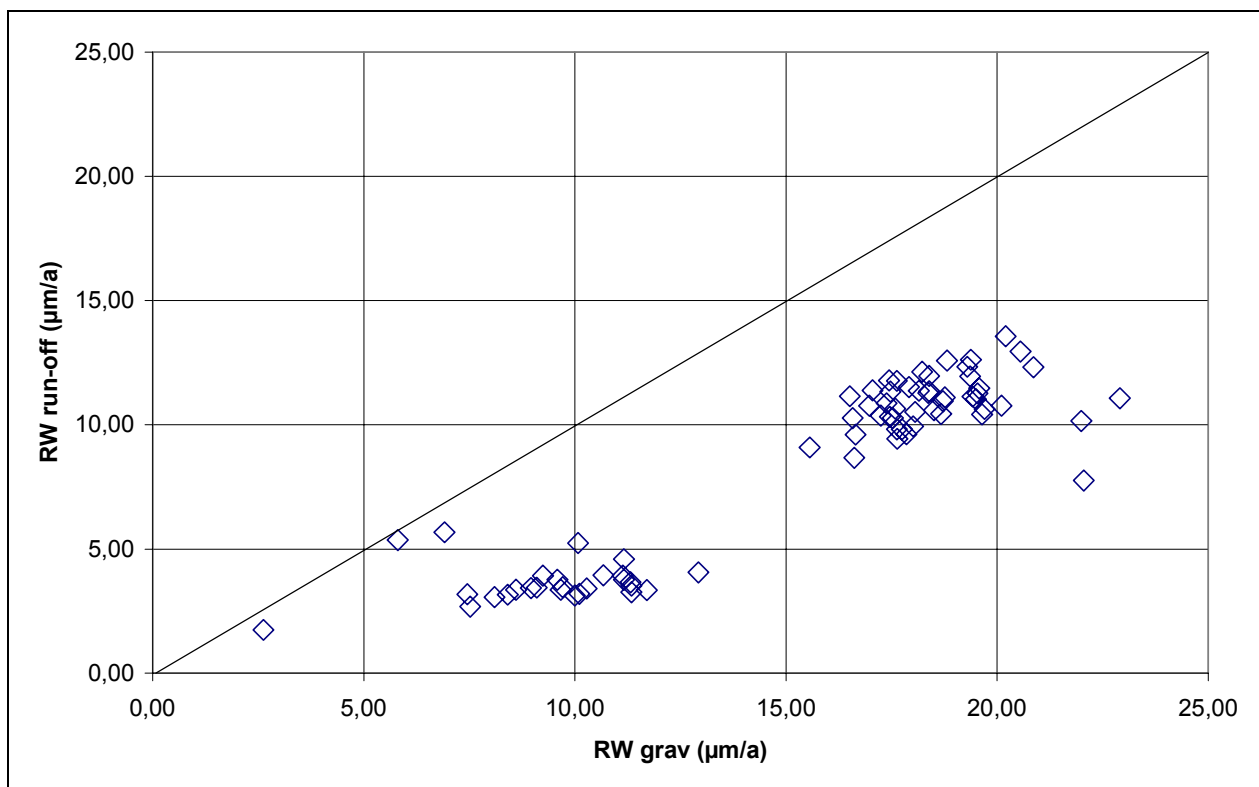


Abb. 69: Korrelation zwischen der aus Run-off-Daten und der aus den gravimetrischen Daten bestimmten Rückwitterung RW [$\mu\text{m/a}$] für Marmoroberfläche

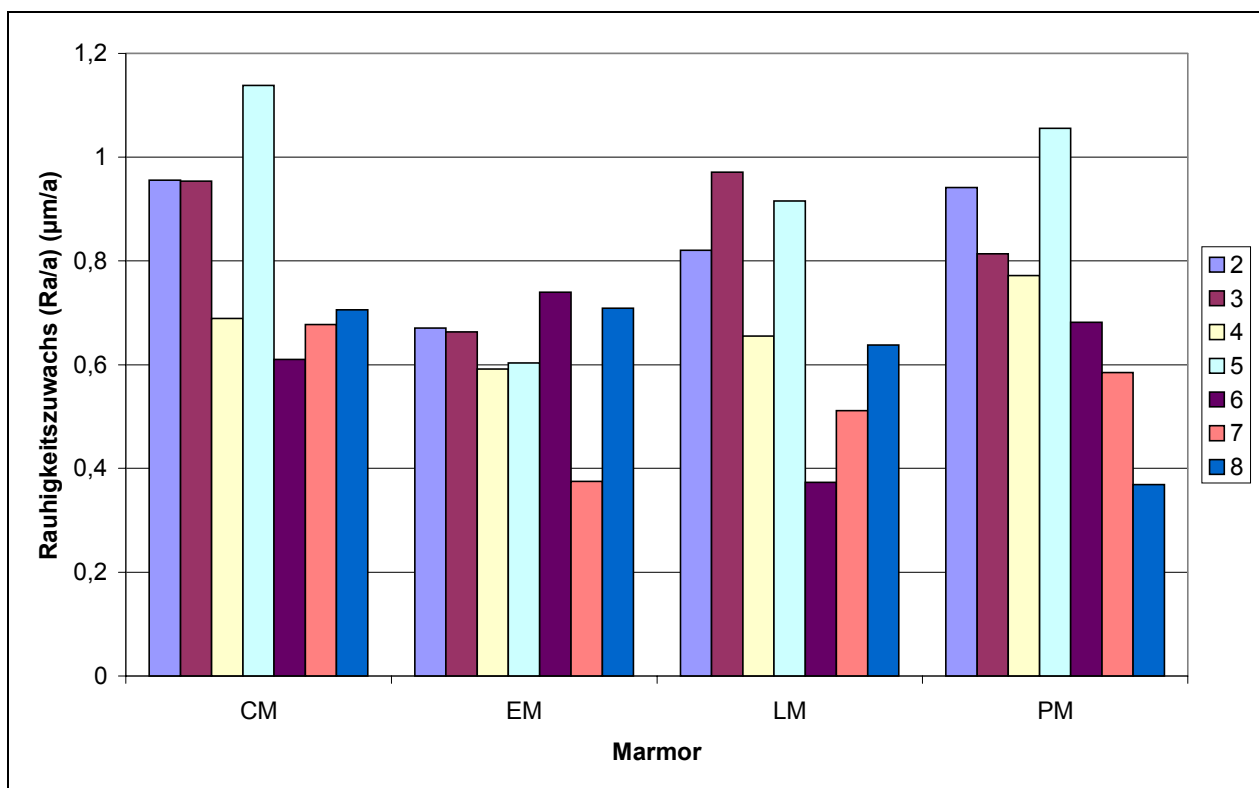


Abb. 70: Max. Rauigkeitszuwachs ($\mu\text{m/a}$) für vier verschiedene Marmorarten an 7 europäischen Standorten

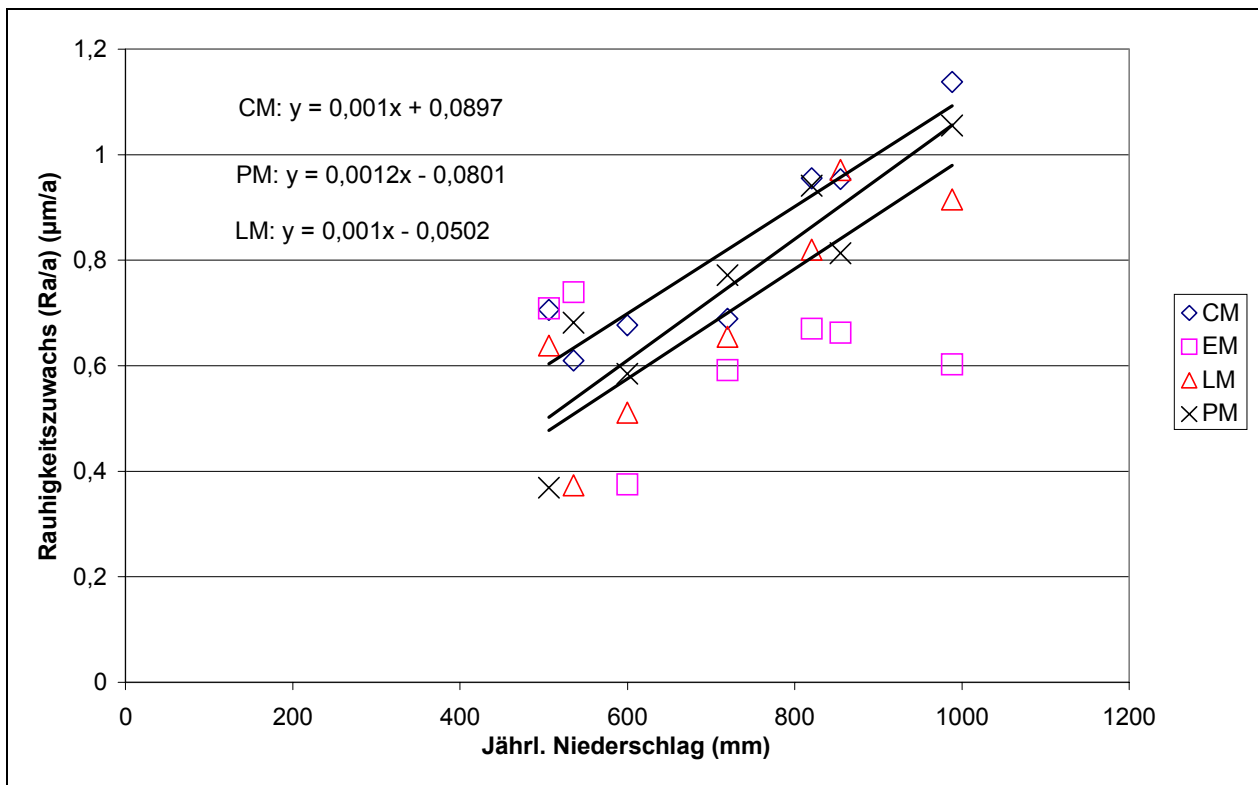


Abb. 71: Max. Rauhigkeitszuwachs ($\mu\text{m/a}$) für vier verschiedene Marmorarten als Funktion des durchschnittlichen jährlichen Niederschlags

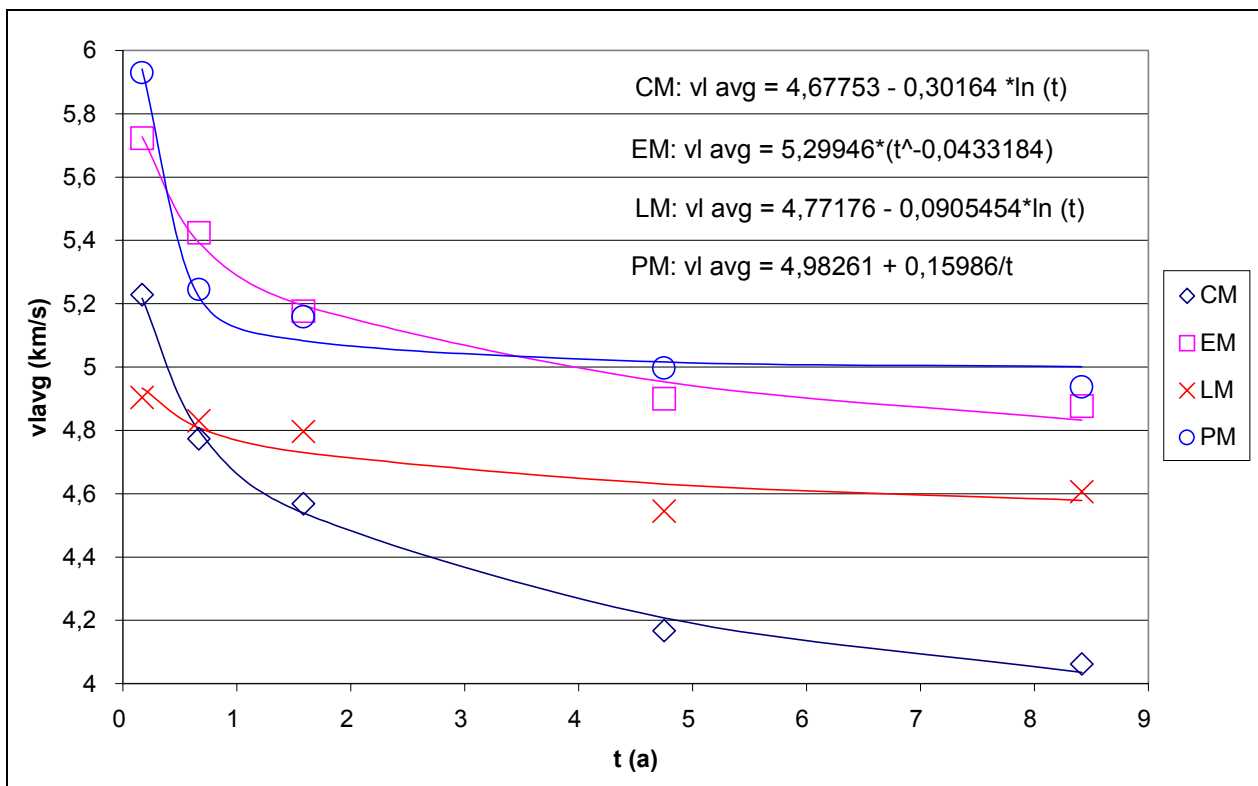


Abb. 72: Veränderungen der Ultraschallgeschwindigkeit in den ersten 8 Jahren der Freixposition für vier Marmorarten am Standort München

Erstmals konnte im EUROMARBLE-Expositionsprogramm untersucht werden, wie die ersten Stufen der Verwitterung von Marmor im Freien verlaufen. Es konnte erfasst werden, wie sich die Ultraschallgeschwindigkeit im Marmor als Funktion der Expositionsdauer verändert. Im Gegensatz zur oberflächlichen Auflösung konnte keine lineare Korrelation mit der Expositionsdauer gefunden werden. Die Ultraschallgeschwindigkeit der vier untersuchten Marmore sinkt zunächst schnell um bald in eine langsamere Phase des Porositätszuwachses überzugehen (**Abb. 72**). Das Bild entspricht ungefähr den Ergebnissen, die bei der Belastung mit Frost-Tauwechseln erzielt wurden (**Abb. 36**). Während Pentelischer und Laaser Marmor am Standort München fast ein Plateau erreicht haben, sinkt die Ultraschallgeschwindigkeit im Carrara Marmor noch weiter ab. Die durch Regression ermittelten Schadensfunktionen basierend auf der Expositionsdauer t (a) sind ebenfalls in **Abb. 72** wiedergegeben und können eine Erklärung für den in **Abb. 79** extrapolierten theoretischen Rückgang der Ultraschallgeschwindigkeit Δv_l (km/sa) als Funktion der Expositionsdauer an den untersuchten Kunstwerken darstellen.

6.3 Zur Verwitterung von Marmorkunstwerken

Es wurden insgesamt 47 Kunstwerke in sieben Ländern mit Hilfe der Ultraschallmesstechnik untersucht. Die einzelnen Ergebnisse sind im Anhang unter 9.2 aufgeführt. Die Skulpturen wurden in den für die Schadensklassifikation festgelegten Farben kartiert. Als Hintergrundfarbe wurde dabei die Farbe der Schadensklassen der Durchschnittsgeschwindigkeit gewählt. Darüber wurden die einzelnen Messstrecken in den entsprechenden Farben gelegt. Eine Tabelle fasst jeweils die wichtigsten Parameter pro Kunstwerk zusammen.

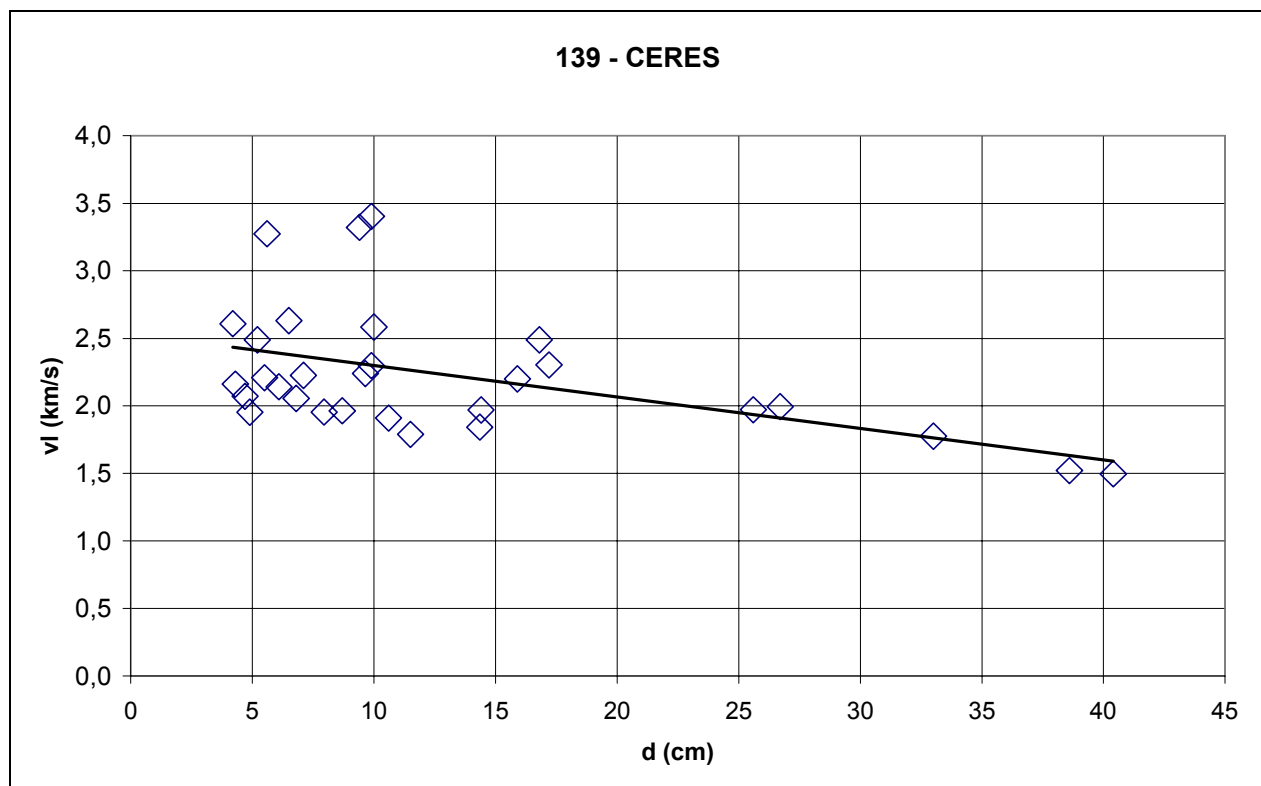


Abb. 73: Distanz-Ultraschallgeschwindigkeitsdiagramm für die Skulptur der Ceres im Schloßpark von Archangelskoe, **Nr. 23**

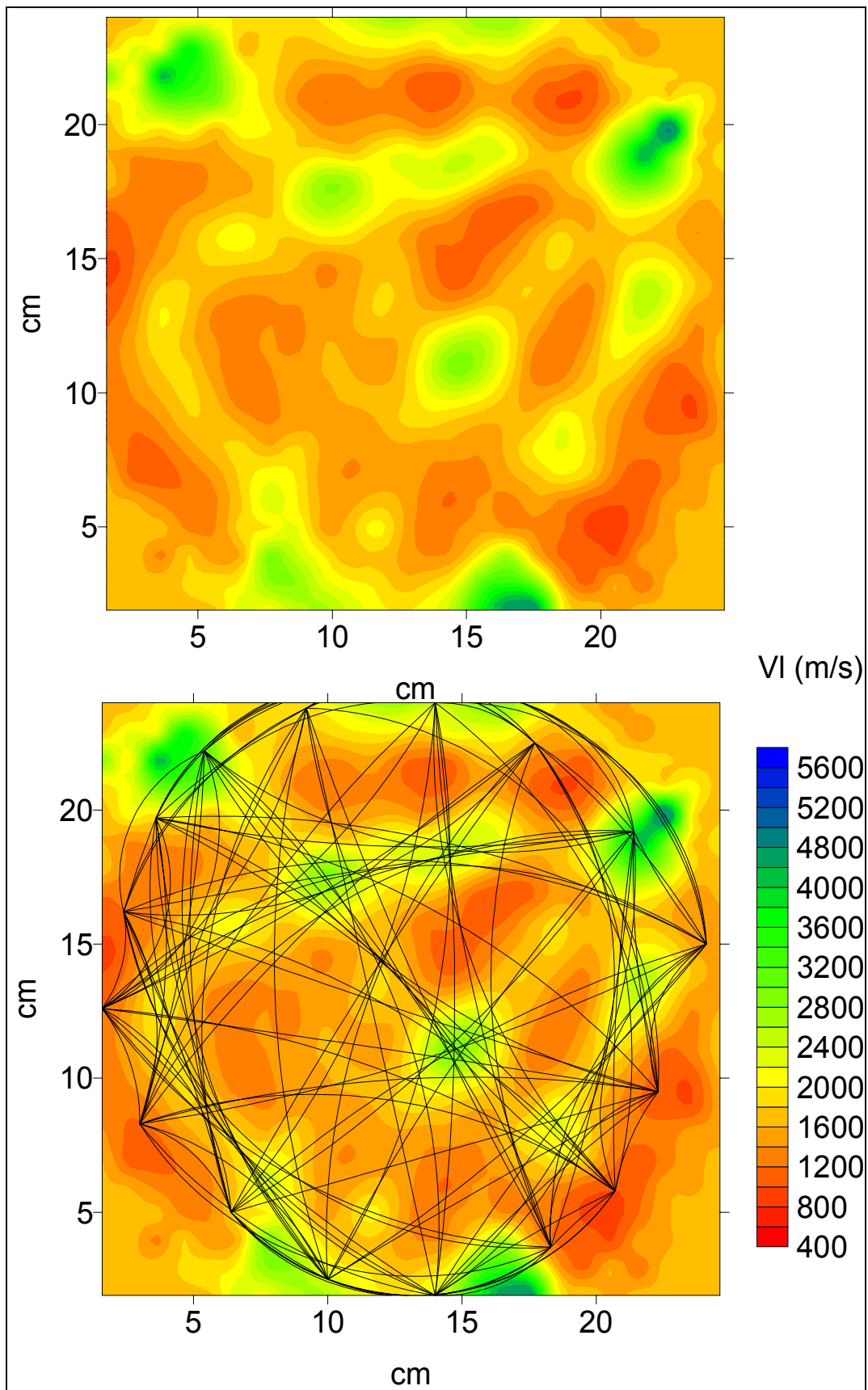


Abb. 74: Ultraschalltomographie Pompejus, Schlosspark Archangelskoe, Kopf mit ausgeprägter Innenverwitterung, **Nr. 36** – horizontale Messebene

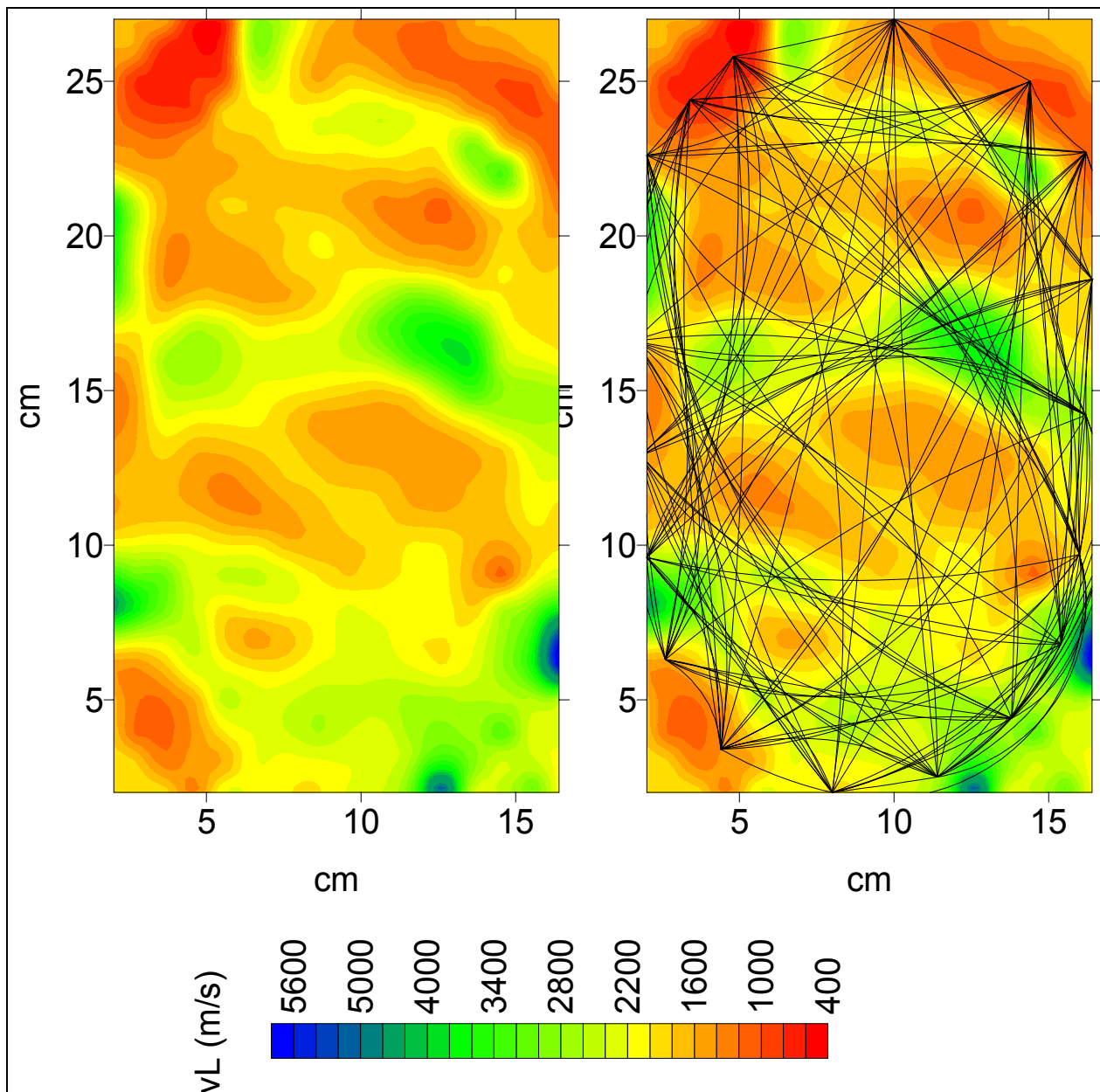


Abb. 75: Ultraschalltomographie Pompejus, Schlosspark Archangelskoe, Kopf mit ausgeprägter Innenverwitterung, **Nr. 36** – vertikale Messebene

Die größten Vorteile der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung liegen in der zerstörungsfreien Diagnose pathologischer Situationen. Dabei ist besonders die Innenverwitterung als besondere Verwitterungssituation zu erwähnen. Einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer bedrohlichen Innenverwitterung gibt das Distanz-Geschwindigkeitsdiagramm. Immer wenn, wie in **Abb. 73** für **Nr. 23** (Ceres), ein Abfall der Geschwindigkeit zu höheren Messdistanzen zu verzeichnen ist, ist mit einer unsichtbaren, aber gefährlichen Innenverwitterung zu rechnen. Es empfiehlt sich dann eine Ultraschalltomographie durchzuführen, die Aufschluss über die Festigkeit im Inneren der Skulptur gibt. So wurden z.B. durch den Kopf der Büste des Pompejus (**Nr. 36**) zwei Tomographieebenen horizontal und vertikal gelegt. Sie belegen eindrucksvoll die durch die Korrosion eines Eisendübels im Inneren hervorgerufene Lockerung des Kornverbands (**Abb. 91**). Die Tomographie des vertikalen Schnitts zeigt zusätzlich die stärkere Verwitterung an der exponierten Kopfoberseite (**Abb. 92**).

Es kann keine direkte Korrelation zwischen Alter bzw. Expositionsdauer und Ultraschallgeschwindigkeit gefunden werden (**Abb. 76**). Dies lässt sich dadurch erklären, dass Verfall in vielen Fällen die direkte Folge von Vernachlässigung, falschen technischen Eingriffen, mikroklimatischen Faktoren oder anderen einzigartigen Einflüssen aus der direkten Umgebung ist. Über die Jahrhunderte der freien Exposition hinweg entwickelt sich aber, insbesondere in einem guten Marmor von "Statuario"-Qualität eine zunehmende Diversifizierung der einzelnen Ultraschallgeschwindigkeiten, die in dieser Untersuchung belegt werden konnte (**Abb. 77** und **Abb. 78**). Als Konsequenz wird vorgeschlagen, die Schwankungsbreite der Ultraschallgeschwindigkeit an einem Kunstwerk als wichtigen Parameter in das Untersuchungsprotokoll aufzunehmen.

Auffallend ist die starke Streuung insbesondere bei Skulpturen, die um 1900 entstanden sind. In dieser Zeit verbreiteten sich Grabskulpturen auf europäischen Friedhöfen. Skulpturen wie die blumenstreuenden Engel (**Nr. 1, 4 und 5**) wurden häufig als Katalogware angeboten und teilweise aus Marmor minderer Qualität gefertigt.

Da der Porositätszuwachs exponierter Marmorkunstwerke nicht linear von der Zeit abhängt (**Abb. 72**), ist es nicht verwunderlich, dass die Δv_l (km/s/a), d.h. eine theoretisch extrapolierte, fiktive Abnahme der Geschwindigkeit pro Jahr ebenfalls mit zunehmendem Alter fällt (**Abb. 79**).

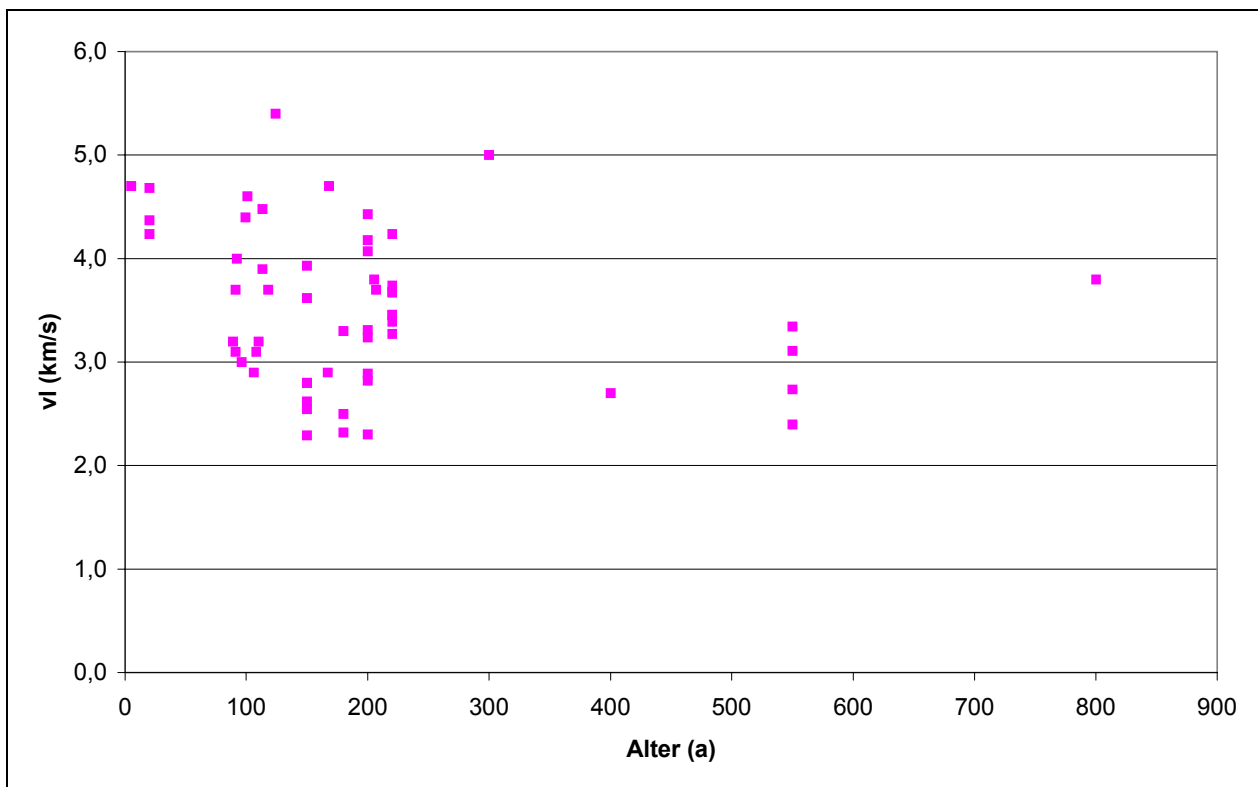


Abb. 76: Durchschnittliche Ultraschallgeschwindigkeit v_{lavg} (km/s) als Funktion des Alters von Marmorkunstwerken

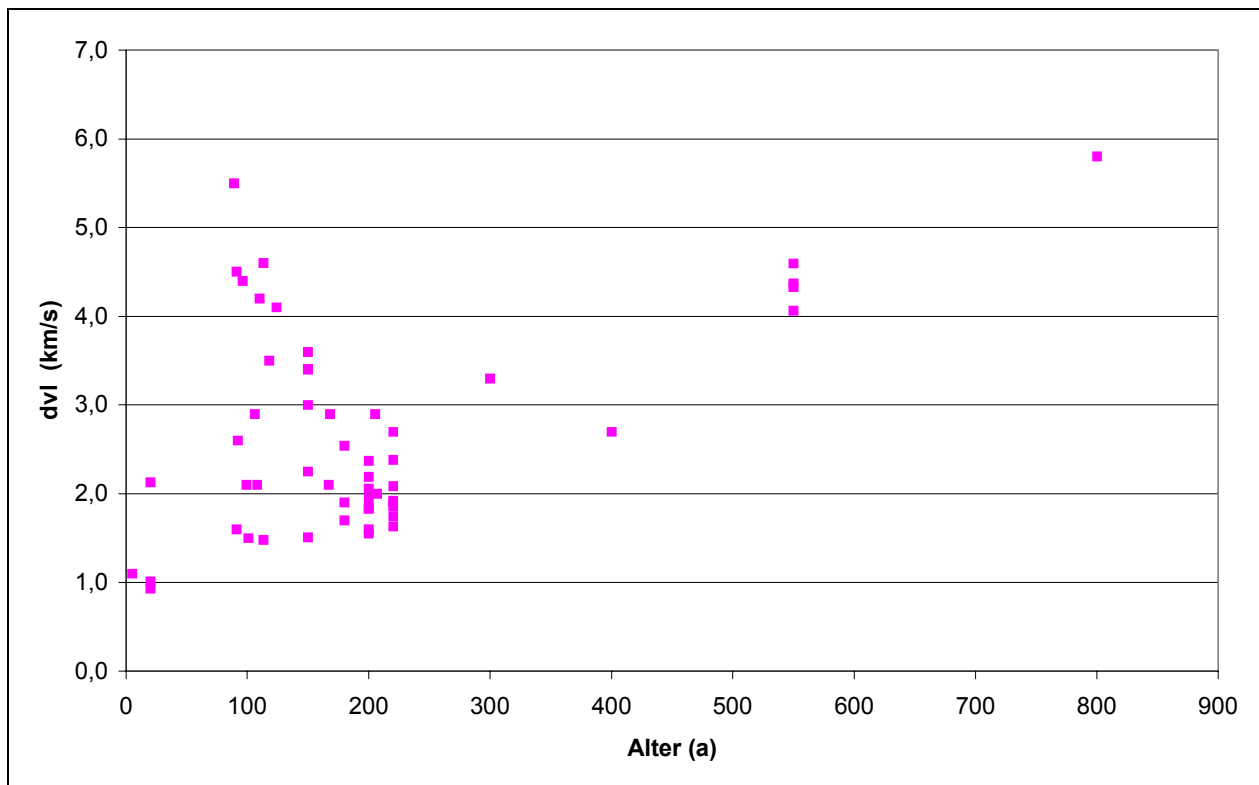


Abb. 77: Schwankungsbreite dv_l (km/s) als Funktion des Alters von Marmorkunstwerken

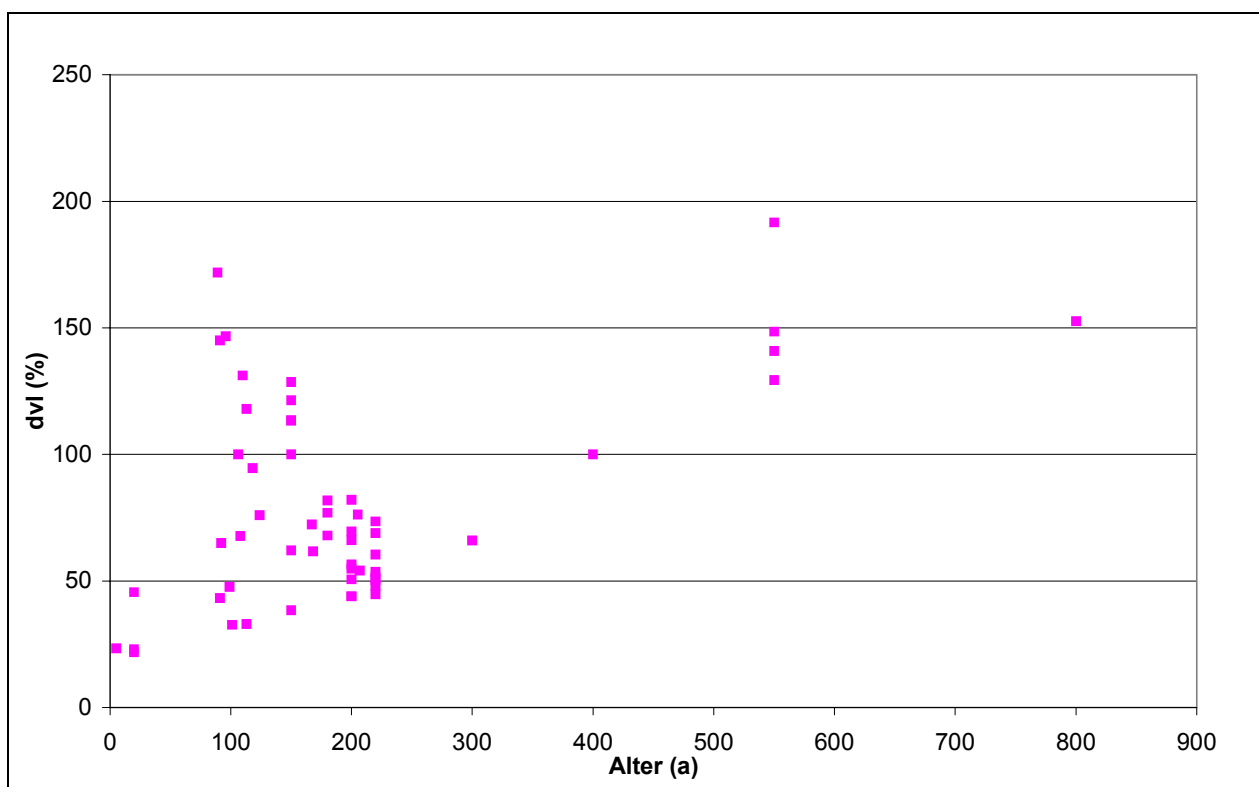


Abb. 78: Schwankungsbreite dv_l (%) als Funktion des Alters von Marmorkunstwerken

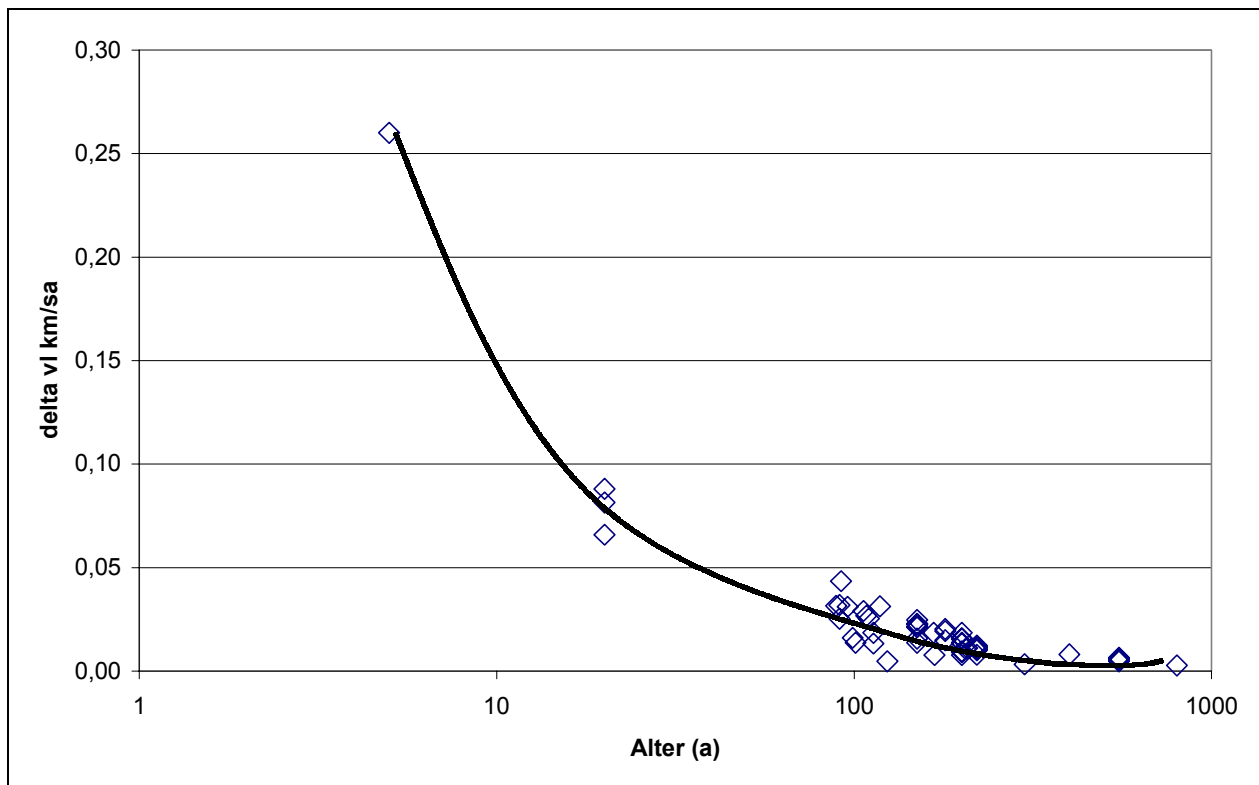


Abb. 79: Extrapolierter theoretischer Rückgang der Ultraschallschallgeschwindigkeit Δv_l (km/sa) als Funktion der Expositionsdauer

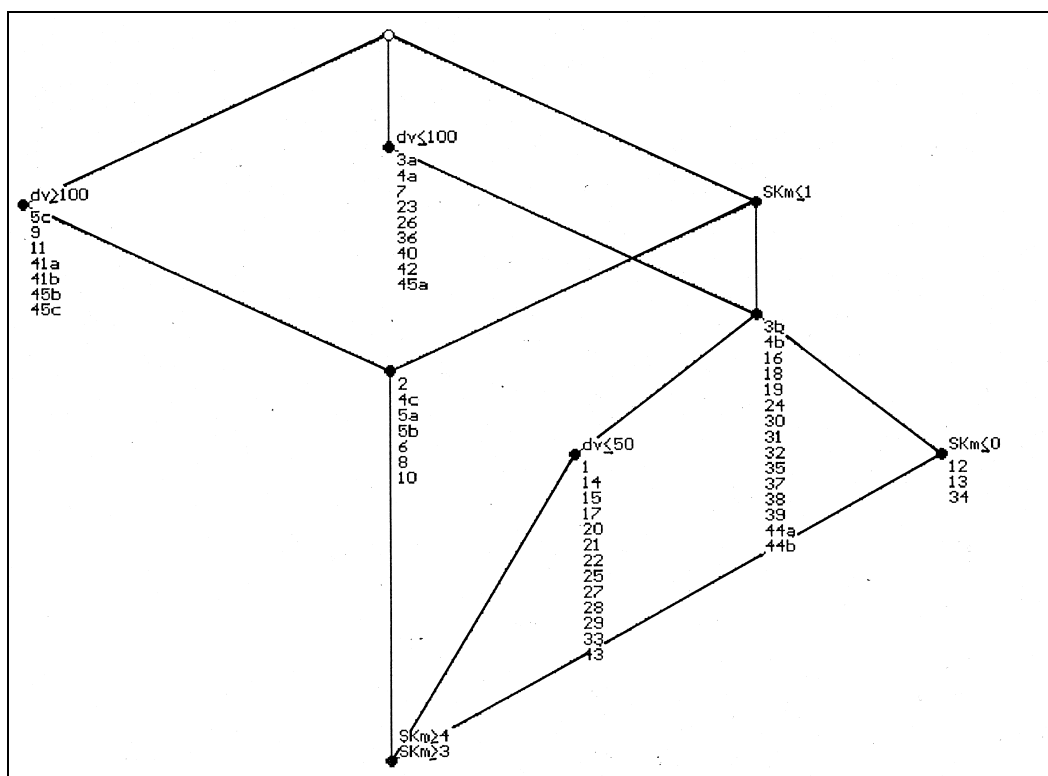


Abb. 80: Liniendiagramm für den reduzierten Begriffsverband: Dargestellte Merkmale: dv_l (%) sowie SK_{avg} ; Objekte über Objektnummern identifiziert

Abb. 81 trennt die untersuchten Kunstwerke auch in konservierte und nicht konservierte auf. Nach der o.g. Leseregel sind nicht nur die direkt unterhalb des Merkmals stehenden Objekte konserviert sondern auch die in direkter Linie unterhalb verbundenen, d.h. die Nr. 8, 10, 3b, 15 und 44 b. Diese freilich gehören einer besseren Schadensklasse ($SK_m \leq 1$) an. Das bedeutet auf der anderen Seite, dass ein großer Teil der konservierten Kunstwerke immer noch der Schadensklasse 2 zugeordnet wird – ein typisches Bild für viele Konservierungsbehandlungen, die keinen wesentlichen Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeit bewirken können. Die größte Gegenstandsgruppe hat ein niedrige mittlere Schadensklasse ($SK_m \leq 1$) und eine geringe Schwankungsbreite der Schadensklasse ($dSK \leq 1$). Die zentral stehende, etwas längere Liste von Gegenständen illustriert diese Schlussfolgerung auch bildlich.

7 Untersuchungen zu Konservierungsmitteln und Verfahren

7.1 Einführung

Die Diskussion über die einzelnen Stufen der Marmorverwitterung konzentrierte sich auf zwei Kernprobleme, die auch unterschiedliche Ansätze der Konservierung verlangen (**Tabelle 14**):

Problem	Konservierungsansatz
Lösungsvorgänge an Calcit im Oberflächenbereich oder Porenraum	Herabsetzung der Löslichkeit durch sog. Schutzmittel , Hydrophobierung
Kohäsionsverlust zwischen einzelnen Körnern im Kornverband	Verfestigung des Kornverbands durch sog. Festigungsmittel

Tabelle 14: Kernprobleme der Marmorkonservierung

In der italienischen Norm NORMAL 20/85 [176] werden die unterschiedlichen Anforderungen an Schutz- und Festigungsmittel formuliert und die entsprechenden Begriffe definiert.

Schutzmittel sollen chemisch inert sein, keine schädlichen Abbauprodukte bilden, gegenüber Umweltschadstoffen und oxidativem Abbau stabil sein, UV-stabil und wasserdampfdurchlässig sein, das optische Erscheinungsbild nicht verändern, leicht löslich in Lösungsmitteln sein und diese Löslichkeit auch später nicht verlieren, um notwendige Konservierungseingriffe in der Zukunft nicht zu erschweren.

Die wichtigsten Anforderungen an Festigungsmittel zur wissenschaftlichen Untersuchung von Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit werden von SNETHLAGE formuliert [119].

Im Verlauf der Verwitterung kommt es an Marmorkunstwerken zu einer Entfestigung, die zu einem Adhäsions- bzw. Kohäsionsversagen an bestimmten Horizonten innerhalb der Struktur führen kann. Die Ablösung von Schalen kann man als Adhäsionsproblem ansprechen, während das oberflächliche "Abzuckern" des Marmors oder die gefährliche Innenverwitterung als Kohäsionsproblem beschrieben werden können.

Natürlich stellen Adhäsions- bzw. Kohäsionsprobleme jeweils unterschiedliche Anforderungen an die eingesetzten Konservierungsmittel, auch wenn die Phänomene in der Praxis teilweise überlappen: Mit dem Begriff der "Festigung" wird im deutschen Sprachgebrauch die Intervention gegen beide Schadensmechanismen bezeichnet (ähnlich dem "consolidamento" im Italienischen, während die angelsächsische Terminologie zwischen "consolidation" und "fixing" je nach kohäsions- bzw. adhäsionsbezogenen Problemen unterscheidet [177]).

Im folgenden soll deshalb hauptsächlich von kohäsionsbezogenen Problemen die Rede sein. Dies ist auch darin begründet, dass dem Konservierungswissenschaftler kaum Möglichkeiten zur Verfügung stehen, ein Festigkeitsprofil mit hoher Tiefenauflösung zerstörungsfrei aufzuzeichnen.

Herkömmliche – normierte – Verfahren zur Bestimmung von Festigkeit als Materialgröße sind in der Regel auf größere Volumina bezogene "bulk-Methoden" (z.B. Druckversuch DIN 52 105 von 8/1988, bzw. RILEM-Normen III 1-6 von 1980) und kommen für die Beurteilung der Festigkeit in Marmorkunstwerken ohnehin nicht in Frage. Es muss auch berücksichtigt werden, dass sowohl Verwitterung als auch nachfolgende Festigung in der Lage sind die Ausbildung unterschiedlicher Festigkeitsprofile zu induzieren oder bestehende zu verändern.

Nach einer kurzen Einführung in die historische Entwicklung der Marmorkonservierung und ihrer Methoden werden praktische Beispiele für die Anwendung der am häufigsten benutzten Verfahren und Produkte vorgestellt. Am Beispiel einiger weniger ausgewählter Marmorkunstwerke wird anschließend die Möglichkeit diskutiert, die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Festigung mit Hilfe der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung zu überprüfen.

Anschließend werden neue Wege aufgezeigt, wie mit Hilfe der Adsorption von Tensiden die Auflösungsgeschwindigkeit von Marmoroberflächen verringert werden kann. Es folgen Untersuchungen zum Sol/Gel Prozess siliziumorganischer Konservierungsmittel insbesondere in der Anwesenheit von verschiedenen Mineralien und schließlich praktische Tests der Anwendung von ausgewählten Konservierungsmitteln an Probekörpern im Labor und in Freilandexposition

7.1.1 Historische Entwicklung

Schon im antiken Griechenland wurde einer regelmäßigen Pflege der Marmorkunstwerke ein besonderer Stellenwert eingeräumt. Für zumindest einen Tempel auf der Akropolis, das Hekatombedon, ist es überliefert, dass der Tempel jährlich an einem speziellen Tag im Frühling von der Athener Jugend gereinigt wurde [178]. Dies hatte zunächst zwar einen rituellen Grund, die vorteilhaften Nebenwirkungen dieser Tradition auf den Erhalt des Bauwerks wurden aber wohl bald erkannt.

In den Traktaten der römischen Autoren Vitruv und insbesondere Plinius spielt der Marmor eine wichtige Rolle. Plinius berichtet von der Behandlung polierter Marmoroberflächen mit „*Ganosis*“. Dabei wird geschmolzenes Punisches Wachs auf die Oberfläche aufgebracht, sodann erwärmt und schließlich mit Wachscrollen und Leintüchern eingerieben. Die Motivation dieser Behandlung schien allerdings eher eine ästhetische, denn eine konservatorische zu sein [179]. Tatsächlich hatte die Verwendung von Marmor in der römischen Architektur im letzten Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung also zu Zeiten Vitruvs, hundert Jahre vor Plinius in großem Stil begonnen, doch in diesem kurzen Zeitraum fiel die Verwitterungsanfälligkeit des Materials offenbar noch nicht auf [180].

Auch wenn die Verwendung von Marmor, nicht nur für Skulpturen und dekorative Elemente, sondern sogar für ganze Gebäude und Architekturkomplexe wie z.B. dem "Prato dei Miracoli" in Pisa (wo Kathedrale, Baptisterium und der berühmte "Schiefe Turm" mit Marmor verkleidet sind) über Mittelalter und Renaissance hin ununterbrochen fortgesetzt wird, und es z.B. viele Quellen über unterschiedliche Patinierungsverfahren und Oberflächenpolituren aus dieser Zeit gibt, so fällt doch auf, wie wenig Aufmerksamkeit konservatorischen und restauratorischen Problemen geschenkt wird.

Wichtige Autoren, die im 16. Jahrhundert über Skulpturentechnik schreiben, wie Vasari, Cellini oder Borghini, sowie Baldinucci im 17. Jahrhundert, äußern sich nicht über den Steinschutz und die Konservierung [181]. Nach ROSSI-MANARESI stammt die erste spezifische Erwähnung von Steinschutzmitteln aus dem Jahr 1567, von Louis Guiccardini der bezüglich des Rathauses in Leuven (1448-1459, Belgien) Ölanstriche explizit als Mittel gegen Frostschäden an einem porösen Gestein erwähnt [180]. Auch die Portale der Michaelskirche in München aus Adneter Rotmarmor sollen Ende des 16. Jahrhunderts aus konservatorischen Gründen mit Öl getränkt worden sein [182].

Bei einer frühen italienischen Quelle aus dem 17. Jahrhundert zur Marmorrestaurierung geht es noch ausschließlich um die Verklebung gebrochener Teile, sowie die optische Anpassung neuer Teile an das Aussehen der gealterten Oberflächen [183], aber nicht um die Problematik der

Steinfestigung. Vandalismus, keinesfalls nur ein Phänomen der Moderne, ließ die Verantwortlichen im Park von Versailles 1685 über strengere Besucherregelungen nachdenken, nachdem es an Statuen und Vasen zu ernsthaften Beschädigungen gekommen war ("..La canaille qui s'y promenait avait gâté beaucoup de statues et de vases..")**[184]**.

Einer der frühesten Texte, der die Ursachen der Verwitterung der Marmorskulpturen im Freien den klimatischen Belastungen und dem mangelhaften Schutz zuschreibt, stammt von Abbé Marsy aus dem Jahr 1777 und schlägt als Konservierungsoption die Verbringung der Skulpturen in Innenräume vor **[184]**.

Daneben wird die Verschmutzung zunehmend als schadensverursachend gesehen. Der Bildhauer Dejoux schreibt 1798: "L'entretien consiste à ôter avec soin (car le plus léger frottement est funeste aux statues) la poussière que les intempéries de l'air et les lichens qui en sont le produit, tendent à salir, défigurer et dégrader les marbres" **[185]**. Eine regelmäßige und häufige Reinigung erkannte auch FISCHER als die einzige Methode die Oberfläche von Marmorskulpturen zu erhalten **[186]**.

Ein Leinölfirnis gilt im 19. Jahrhundert als effektive Maßnahme zur Erhaltung frei bewitterter Marmorarbeiten, wenngleich sie aufgrund der eintretenden Vergilbung nicht für den weißen Carrara Marmor empfohlen wird **[187]**. Daneben wurden Wachse für die Marmorkonservierung favorisiert: z.B. Ceresin, wie in einer Lösung 1885 für das Liebig-Denkmal in München angewendet **[188]**. Paraffinwax mit einem Schmelzpunkt zwischen 40-50 °C werden noch in den sechziger Jahren von PLENDERLEITH und WERNER für den musealen Bereich der Marmorkonservierung empfohlen **189**.

München ist auch der Ort eines Streits über die Notwendigkeit der Wintereinhausung von Marmorskulpturen Ende des 19. Jahrhunderts: Der schlechte Zustand vieler damals im Winter nicht eingehauster Parkskulpturen in München Nymphenburg im Vergleich zu den in Nymphenburg eingehausten Figuren des Konrad Eberhard im Prinzengarten trieb die Kontroverse an, in der Max von Pettenkofer entschieden Partei gegen die Einhausung ergriff: Er hielt eine jährliche Reinigung mit Seife und Pinsel für genügend und weist – nicht zu Unrecht - auf die Gefahr mechanischer Beschädigungen hin, wie sie beim Auf- und Abbau der Einhausung eintreten können **[188]**.

Als Fluate (später auch als "Lithurine" bekannt und vertrieben durch die Fa Hauenschild, Hamburg) wurden von KESSLER **[190]** in Clermont-Ferrand Ende des 19. Jahrhunderts für die Steinkonservierung entwickelte Hexafluorosilikate von Magnesium, Zink, oder Aluminium bezeichnet und häufig für die Festigung von Kalkstein und Marmor empfohlen **[191]**.

RATHGEN der in einem breit angelegten Freilandexpositionsprogramm Anfang des 20. Jahrhunderts einige ausgewählte, damals auf dem Markt befindliche Konservierungsmittel auch an Marmor getestet kommt dabei zu folgender Schlussfolgerung **[174]**: Während Fluate nach zweijähriger Exposition in der Regel einen höheren Gewichtsverlust als bei der unbehandelten Referenz (Schleswig 25 g/m²) und Hamburg bzw. Berlin (80-107 g/m²) verursachen findet RATHGEN für Bienenwachs eine deutliche Reduzierung auf 20 g/m² (Schleswig) und 45-96 g/m² für Berlin bzw. Hamburg. Fluate werden von RATHGEN, der sie in seinem Werk "Die Konservierung von Alterthumsfunden" als Tränkungsmöglichkeit für Marmor vorschlägt **[192]**, in der Folge nicht mehr für die Konservierung von Marmor empfohlen. Trotzdem ist die Anwendung von Fluaten zur Marmorfestigung bis in die sechziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts weitverbreitet. Als glühender Verfechter der Fluate ist der italienische Architekt P. Sampaolesi bekannt, der Hexafluorosilikate in großem Zuge für die Festigung von Marmor u.a. an der Fassade des Ca'd'Oro in Venedig einsetzte **[193]**.

Ende der sechziger Jahre beginnt europaweit mit der Verbreitung der Kieselsäureester (KSE) eine Neuentwicklung auf dem Sektor der Marmorkonservierung. Die Entwicklung wird insbesondere in Italien und England über die reinen KSE-Systeme hinaus in Richtung auf Alkylalkoxysilane, Alkylarylsiloxane und Mischungen mit Acrylharzen vorangetrieben. In Amerika führt LEWIN Tränkungen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ /Harnstoff-Lösungen zur Marmorfestigung durch (z.B. überlebensgroße Statue der Aphrodite, Nelson A. Rockefeller, New York, gehörend oder Josephine-Fountain, Brandywine Park, Wilmington, Delaware) und greift damit eine Festigungsmethode aus dem 19. Jahrhundert auf [194].

In Bayern, ja in Deutschland spielt, wenn man von der vielerorts aufrechterhaltenen Tradition der Wintereinhausung absieht, die Marmorkonservierung noch keine wichtige Rolle. Dies steht im Kontrast zu den herausragenden Arbeiten zur Marmorverwitterung, die schon vor dem 2. Weltkrieg an den Münchner Skulpturen aus dem 19. Jahrhundert z.B. von der im Jahr 1929 gegründeten Steinschutzabteilung am Mineralogisch-Geologischen Institut der Technischen Universität München unter STOIS durchgeführt wurden [195].

Ähnlich wie in Bayern wurden auch in Österreich schon vor dem zweiten Weltkrieg insbesondere von KIESLINGER [196] wegweisende Studien zur Marmorverwitterung durchgeführt, die aber auf dem Sektor der Konservierung keine Fortsetzung fanden. Der Werkstattleiter des Bundesdenkmalamts ZYKAN beklagt 1957 den Mangel an Alternativen zur Steinkonservierung und plädiert für die Anfertigung von Abgüssen und die Verbringung der Originale in geschützte Lapidarien [197].

Bezeichnend ist, dass RIEDERER in seinem Übersichtsartikel zur Situation der Steinrestaurierung in Deutschland gar nicht speziell auf die Festigungsproblematik von Marmor eingeht [198]. So werden in Deutschland [199] und Österreich [200] verwitterte Oberflächen hauptsächlich mit Acrylharzlösungen gefestigt, insbesondere mit Paraloid B 72, bis Ende der siebziger Jahre in Deutschland eine Konservierungsalternative mit der Acrylharzvolltränkung entwickelt wird [201]. In der DDR werden durch MATERNA [202] nach der Rückführung der berühmten Schlossbrückenfiguren 1981 nach Ostberlin Methylphenylpolysiloxane aus eigener DDR-Produktion zur deren Festigung eingesetzt.

7.1.2 Beispiele für die Konservierung von verwitterten Marmorkunstwerken

Bei den Methoden der präventiven Konservierung unterscheidet man die Konstruktion eines einfachen permanenten Schutzdaches, die Wintereinhausung und die ständige Verbringung in einen geschützten Innenraum, verbunden mit dem eventuellen Ersatz des Originals durch eine Kopie. Die im folgenden genannten Objektnummern beziehen sich auf die Reihenfolge im Anhang 9.2.

Das Grabmal Shcherbatov (Nr. 41) steht unter einem eisernen Schutzdach aus dem 19. Jahrhundert. Das Richard-Wagner-Denkmal im Berliner Tiergarten ist ein Beispiel für eine moderne Schutzdachkonstruktion von 1987 [203].

Die Wintereinhausung von Marmorskulpturen wird zum Beispiel im Schlosspark Nymphenburg in München praktiziert, nachdem SENDTNER 1887 auf den guten Erhaltungszustand der – damals eingehausten - Skulpturen im großen Garten bei Dresden hingewiesen hatte [188]. Leider wurde die Praxis der Einhausung in Dresden nach dem 2. Weltkrieg aufgegeben, was sich negativ auf die Skulpturen auswirkte [199]. In den letzten 15 Jahren ist wieder eine steigende Tendenz der Wintereinhausung zu beobachten (z.B. Gebrüder Humboldt, Unter den Linden, Berlin, Einhausung seit 1985 [202])

Die effektivste Maßnahme zum Schutz verwitterter Marmorkunstwerke ist unzweifelhaft das Verbringen der Skulpturen in einen Innenraum. Als Beispiel wird das von Mark Antokolsky 1885 für T.N. Iussupova geschaffene Grabmal (**Nr. 20**) genannt, das vermutlich nur wenige Jahre am Grab der jungen Frau selbst stand, spätestens seit 1939 aber im Innenraum eines kleinen Gartenpavillons im Schlosspark von Archangelskoe steht [204].

Werden die Skulpturen an einen geschützten Ort, oder in ein Lapidarium gebracht so stellt sich die Frage nach einem Ersatz für den ursprünglichen Standort. Von der Anfertigung einer Kopie im gleichen Material wird häufig abgesehen, da bei der gealterten Oberfläche des Originals die Gefahr einer freiempfindenden Nachschöpfung nicht auszuschließen ist. Manchmal sind Kopien, wie im Fall der Marmorstatuen für die im 2. Weltkrieg total zerstörten Nischenfiguren an der Münchner Glyptothek ästhetisch schlicht mangelhaft. Und die Alternative Kopien in dem widerstandsfähigeren Material Bronze zu gießen, wie in einigen Fällen vor 1945 in Berlin praktiziert [203], wird aus finanziellen Gründen kaum mehr in Erwägung gezogen.

So bleibt die Möglichkeit eines Abgusses. In München wurden polyestergebundene Kunstmarmore für einige Giebelskulpturen der Propyläen angefertigt und die Originale in der U-Bahn Station Königsplatz ausgestellt [199]. Auch Zementgüsse wie im Beispiel der von 1854 stammenden Winzerin in Berlin Wilmersdorf wurden häufig angefertigt [205]. Eines der berühmtesten Beispiele für den Nachguss eines Kunstwerks aus Marmor sind die Pferde von Marly, die Skulpturengruppen, von 1702 bzw. 1745 die den Ausgang des Jardin du Louvre auf die Champs-Élysées in Paris zierten. Die Originale wurden im November 1984 in das Musée du Louvre gebracht. An ihrem alten Platz stehen heute edelstahlarmierte Betonkopien aus Weißzement mit Marmorgrieszuschlag [206] (**Abb. 82**).

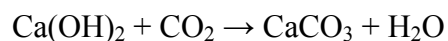


Abb. 82: Betonabguß der Pferde von Marly im Jardin du Louvre (Paris)

Allerdings ist es erklärtes Ziel der Denkmalpflege, Marmorskulpturen wenn möglich an ihrem ursprünglichen Platz zu erhalten. Als Kompromiss wird insbesondere die Wintereinhausung in der praktischen Denkmalpflege in Deutschland zunehmend diskutiert.

Eine traditionelle Methode der Marmorfestigung ist die wiederholte Tränkung mit gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung. Die Löslichkeit in Wasser liegt bei 1,85 g Ca(OH)_2 /l bei 0 °C und nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Anwesenheit von 2g/l Gips verringert die Löslichkeit auf ca. 0,06 g/l [207].

Die Aushärtung von Calciumhydroxidlösungen erfolgt nach der Gleichung:



Als Reaktionspartner ist also atmosphärisches Kohlendioxid notwendig. Die sogenannte

Kalkwassermethode zur Marmorfestigung hat ihren Ursprung in Großbritannien und wurde in den siebziger Jahren von Prof. Robert Baker in Wells Cathedral, Exeter Cathedral und Crowland Abbey propagiert. PLENDERLEITH beschreibt in seinem Buch "The Conservation of Antiquities and Works of Art" wie die Methode erfolgreich 1955 für die Konservierung des sog. "Mithras Head" (Wallbrook Mithraeum, London) angewendet wurde [189]. Bis heute werden Marmorkunstwerke

aus dem musealen und archäologischen Bereich, vor allem in Griechenland, durch wiederholtes Einsprühen mit gesättigten Calciumhydroxidlösungen oberflächlich gefestigt. Beispiele sind das Charilaos Trikoupis-Denkmal in Athen [208], sowie der Galerius-Bogen in Salonica (Griechenland) [209], bei dem Mischungen von Calciumhydroxid- und Bariumhydroxid verwendet wurden.

Obwohl die Eignung von **Kieselsäureestern** zur Marmorfestigung immer wieder bestritten wird, finden sich doch viele Beispiele, auch in jüngerer Zeit, für die Anwendung von KSE-Produkten. Der Grund dafür mag darin liegen, dass das ausgehärtete Kieselgel aufgrund seiner Hydrophilie dem Restaurator die Option einer Wiederbehandlung offen hält und zudem kaum Fälle von Sekundärschäden nach KSE-Behandlungen an Marmor bekannt sind.

In vielen Fällen wird KSE zur Vorfestigung herangezogen, so an den kürzlich restaurierten Marmorskulpturen an der Villa Medici in Rom [210], am Grabmal Prinz Shcherbatov (Nr. 41) auf dem Donskoy Friedhof in Moskau [211], oder auch an den aus dem 11./12. Jahrhundert stammenden Marmorportalen von San Nicola in Bari [212], die anschließend mit W 290L hydrophobiert wurden.

Weitere mit KSE gefestigte Marmorkunstwerke sind Teile der Marc Aurel Säule in Rom und das Hauptportal der Kathedrale von Trani [213], das Portal der Kirche St. Trophime in Arles von 1180, [214], die St. John's Hall der Fordham University in New York City [215], sowie die meisten der in Nischen des Nationalmuseums in Stockholm aufgestellten Fassadenskulpturen aus Carrara Marmor von 1860 [216]. Gut dokumentiert ist die Festigung des Grabmals der Lady Temple (1810) auf dem Protestantischen Friedhof (Cimitero Acattolico) in Rom [217] mit KSE.

Eine neue Variante der Festigung von verwittertem Marmor mit **Kieselsole** (Gypstop P und P 17, EKA-NOBEL, Göteborg [218]) wurde in den letzten Jahren in Schweden eingeführt. Eine der Fassadenskulpturen vom Stockholmer Nationalmuseum wurde auf diese Weise gefestigt [216].

Die von 1792 stammende Skulptur der Flora aus dem Botanischen Garten in Göteborg (S) wurde ebenfalls mit Kieselsole gefestigt und als Nr.44 vor (1997) und nach der Festigung (1999) mit Hilfe der Ultraschallmeßtechnik untersucht.

MARCHESINI hat in die Marmorkonservierung 1968 mit der Konservierung von Tullio Lombardo's Marmorengel in der Kirche S. Martino di Castello in Venedig **Methylphenylpolysiloxan** eingeführt [193]. Das Produkt, früher unter den Namen Rhodorsil XR 893 und RC 11309 von Rhône-Poulenc auf dem Markt, zeichnet sich durch gutes Eindringvermögen, hohe Flexibilität und exzellente UV-Beständigkeit aus. Seit einigen Jahren ist die Produktion von RC 11309 eingestellt und RC 90, ein Gemisch von Methylphenylpolysiloxan mit KSE als Nachfolgeprodukt erhältlich. Auch die Giebelskulpturen von San Marco in Venedig [219] wurden damit konserviert.

Als 1981 im Vorfeld des Berliner Stadtjubiläums die berühmten Schlossbrückenfiguren von Westberlin nach Ostberlin überführt werden und im Vorfeld ihrer Wiederaufstellung restauriert werden müssen, findet MATERNA auf der Suche nach einem analogen Produkt Ansprechpartner bei dem VEB Chemiewerke Nünchritz: Das Produkt mit dem Namen NH 2211, ein Methylphenylsilikonharz, wird in der Folge für zahlreiche Marmorkonservierungen in der DDR verwendet [220]. Bei den hier untersuchten Kunstwerken ist der kleine "génie funéraire" aus dem Pariser "Musée des Monuments Français" (Nr. 7) für eine Konservierung mit RC 90 vorgesehen. Methylphenylpolysiloxan findet darüber hinaus als Bindemittel für Marmorergänzungsmittel Verwendung [211].

Wichtige Produkte für die Festigung von kristallinem Marmor basieren auf Alkylalkoxysilanen wie dem Monomer **Methyltrimethoxysilan (MTMOS)**. Es wurde erstmals Ende der sechziger Jahre im Victoria und Albert Museum für die Konservierung von Marmor durch HEMPEL und MONCRIEFF eingesetzt [221]. Zunächst wurde das Oligomer Rhodorsil X54-802 (Rhône-Poulenc) verwendet. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten, Variationen in der Zusammensetzung, Problemen die Aushärtungsgeschwindigkeit zu kontrollieren, sowie schließlich der mangelhaften Löslichkeit des ausgehärteten Produkts wurde es ab 1976 durch Dow Corning T. 40149 (entspricht dem Produktnamen Z-6070) ersetzt [222]. Dabei handelt es sich um ein **MTMOS** mit 98% Monomergehalt. Unter den hier untersuchten Objekten wurden die spätgotischen Kunstwerke Nr. 8 (Caritas) mit Z-6070, sowie die Skulpturen Nr. 9 (Fortitudo), Nr. 10 (Prudentia) und Nr. 11 (Temperantia) mit X54-802 gefestigt [223]. LARSON gibt die Dauerhaftigkeit einer Festigung mit X54-802 mit ca. 80 Jahren unter schwierigen Witterungsbedingungen an [222].

Ein 4-Komponentensystem basierend auf **MTMOS** ist das in Großbritannien vom Building Research Establishment entwickelte BRETHANE mit den zusätzlichen Bestandteilen Wasser, Alkohol und Katalysator. Die in drei getrennten Containers aufbewahrten Komponenten wurden unmittelbar vor der Anwendung vermischt und waren dann kurzfristig verarbeitbar, bevor es plötzlich zur Polykondensation und Ausbildung der Siloxanbrücken kam. Das Produkt ist inzwischen nicht mehr auf dem Markt erhältlich.

Zu den mit oligomeren Alkylalkoxysilanen gefestigten Marmorobjekten zählen die Certosa, die Säulen von San Lorenzo, die Kirche Santa Maria delle Grazie, die Fassade des Palazzo dei Giureconsulti und weitere Objekte im Raum Mailand, sowie der Trevi-Brunnen in Rom [213] und die Portale der Kirche San Nicola in Bari [212].

MTMOS ist auch essentieller Bestandteil der ersten Mischung von Acrylharzen und Alkylalkoxysilanen, die unter dem Namen "**Bologna Cocktail**" [224] Eingang in die Fachliteratur gefunden hat. Mit der Motivation, die adhäsiven Eigenschaften des Acrylharzes mit der Hydrophobie des Alkylalkoxysilans in möglichst vorteilhafter Weise zu verbinden, wurde erstmals von O. NONFARMALE in Bologna Mitte der siebziger Jahre eine Mischung aus Paraloid B 72 und DRI-FILM 104, einem vorpolymerisierten **MTMOS** der Fa. General Electric in einem stark verdünnenden Lösungsmittel-"Cocktail" zur Steinfestigung verwendet [225]. Die Mischung erwies sich gegenüber künstlicher Bewitterung als resistenter als die einzelnen Komponenten [226].

Beispiele der Konservierung mit dieser Mischung sind die Skulpturen von Jacopo della Quercia im Hauptportal von San Petronio in Bologna [227] und die berühmten "Arconi" von San Marco in Venedig [213]. Bisweilen wurden auch Mischungen mit anderen Silanen verwendet, wie z.B. an den hier untersuchten Grabmälern **Nr. 41** (Prinz Shcherbatov) und **Nr. 42** (General V. Dunin) auf dem Moskauer Donskoy Friedhof mit einer 3-5 %igen Acrylharzmischung mit KSE [211]. Bei dem mitunter als Acrylsilan bezeichneten Produkt Racanello E.0057 handelt es sich allerdings nicht um eine Version des Bologna Cocktails sondern um ein Acrylharz mit 0,8 % Silikonölgehalt [222].

Das mit Abstand am häufigsten zur Marmorkonservierung verwendete **Acrylharz** ist Paraloid B 72, ein Ethylmethacrylat-Methylacrylat-Copolymer der Fa. Rohm&Haas. Beispiele der Verwendung von Paraloid B 72 sind z.B. das Grillparzer-Denkmal im Wiener Volksgarten, das Grabmal Bielschowsky (**Nr. 15**), die 1994 konservierten Eckornamente des Gustav-II-Adolf-Denkmals (**Nr. 45**) in Göteborg [228]. Dabei kam eine 2,5%ige Lösung von Paraloid B 72 in Aceton zum Einsatz. Die o.g. Pferde von Marly (1702/1745) im Garten des Louvre in Paris wurden 1981-1982 oberflächlich mit Paraloid B 72 gefestigt [206], bevor sie 1984 in das Musée du Louvre verbracht

wurden. Die Verwendung von Paraloid B 72 zur Festigung von Marmor ging allerdings in den letzten Jahren deutlich zurück, was mit dem relativ schnellen Verlust seiner Hydrophobie begründet wird [229], sowie einer gesteigerten Empfindlichkeit behandelter Oberflächen gegenüber Verschmutzung und damit zusammenhängender Verdunklung [213].

Eine besondere Rolle im Bereich der Marmorkonservierung nimmt das in den siebziger Jahren von der Fa. IMCHEMIE entwickelte Verfahren der **Acrylharzvolltränkung** ein. Es wurde 1978 von WIHR [201] vorgestellt und ist heute auch unter dem Namen IBACH-Verfahren [230, 231] bekannt. Insbesondere in Deutschland wurden zahlreiche Marmorskulpturen mit diesem Verfahren konserviert: Einige Nischenfiguren der Glyptothek am Königsplatz in München, Skulpturen im Schlosspark Nymphenburg in München [97], Marmorreliefs am Siegestor München [232], Skulpturen im Schlosspark Potsdam Sanssouci und unter den hier untersuchten Kunstwerken das Denkmal **Nr. 3** für Ernest von Grossi in den Anlagen am Sendlinger Torplatz, ebenfalls in München.

Zuletzt folgen die hauptsächlich zur Rissinjektion oder zur kraftschlüssigen Verklebung, manchmal auch als Bindemittel von Ergänzungsmassen empfohlenen **Epoxidharze**. Bei mechanischen Tests wurde häufig ein Adhäsionsversagen an der Grenzlinie zwischen Marmor und Epoxidharz, meist in der Kristallstruktur des Marmors gefunden [233]. Diese zu hohe Festigkeit lässt Epoxidharze für die Festigung von Marmor - mit Ausnahme der o.g. Rissinjektion bzw. Verklebungen ausscheiden. Aufgrund ihrer starken Vergilbung unter UV-Einfluss kommen sie für Konservierungsmaßnahmen im sichtbaren Oberflächenbereich von Marmor nicht in Frage. Die epoxidharzgebundenen Ergänzungen an den Reliefs in der Loggetta del Sansovino in Venedig heben sich inzwischen deutlich in ihrer intensiv gelben Farbe vom umgebende Kalkstein und Marmor ab. Es gibt aber mittlerweile chemisch wesentlich reinere, und damit deutlich weniger vergilbungsfähige Epoxidharze auf dem Markt, mit den Markennamen "hxtal" oder "fynebond" [234], die sich für nicht direkt bewitterte Marmore aufgrund ihres Tiefenlichts als Bindemittel für Ergänzungen eignen sollen [235].

7.2 Die Überprüfung der Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Konservierungsbehandlungen an Marmorkunstwerken mit Hilfe von Ultraschalluntersuchungen

7.2.1 Präventive Konservierung - Iussupova- Grabmal, Archangelskoe, Moskau (Nr. 20)

Der konservatorische Effekt der Verbringung von hochwertigen Marmorskulpturen in einen geschützten Innenraum kann durch die Ultraschalluntersuchung am Grabmal T.N. Iussupova belegt werden [Nr. 20].

Mark Antokolsky und den Münchner Bildhauer Michael von Wagnmüller (1840-1881) verbindet die gemeinsame Ehrung bei der Weltausstellung in Paris 1878 und das bei dieser Gelegenheit verliehene Kreuz der Légion d'honneur.

Michael Wagnmüller erhielt die Ehrung für das Modell des 1876 für seine beiden früh verstorbenen Töchter entworfene Grabmal (**Abb. 49**), welches heute sein Grab auf dem Alten Nördlichen Friedhof in München ziert [236]. Die idealisierte Frauenfigur, die einen Palmzweig auf den Sarg legt und dabei mütterlich das sorglos spielende Kind betrachtet, ist eines der ersten ausgearbeiteten Werke des deutschen Realismus [237].

Mark Antokolsky erhielt seine Ehrung für die 2,10 m hohe Marmorstatue "Christus vor dem Volk", die heute in der Staatlichen Tretyakov-Galerie in Moskau zu sehen ist.

Als (spätestens) 1939 das Grabmal Iussupova (**Nr. 20**) in einen kleinen Gartenpavillon im Schlosspark von Archangelskoe verbracht wird, diskutiert man auch in München die Verlegung des Grabdenkmals Wagnmüllers in ein Museum. Noch 1935 wird es von REIS als gut erhalten beschrieben [16]. Nach dem Krieg, als nicht klar war, ob der alte Nördliche Friedhof weiter bestehen bleibt, wird das Grabmal zum Münchner Waldfriedhof zum Grab des Sohnes gebracht. Dort bleibt es von 1945-1962, bevor es auf den Alten Nördlichen Friedhof zurückkehrt [236].

Ein Vergleich des Erhaltungszustands der Iussupova-Grabmals mit dem des Grabmals von Michael von Wagnmüller auf dem Alten Nördlichen Friedhof liegt nahe. Die entsprechenden Daten sind in **Tabelle 15** wiedergegeben. In ihrer durchschnittlichen Ultraschallgeschwindigkeit unterscheiden sich die beiden Kunstwerke nicht. Die Schwankungsbreite der gemessenen Werte liegt bei dem frei exponierten Grabmal Wagnmüllers allerdings deutlich höher. Minimalgeschwindigkeiten aus der Schadenskategorie 2 wurden gemessen. Die Einzelwerte sind aufgrund der längeren Außenexposition deutlich stärker diversifiziert, was in den dv_I -Werten von 33 bzw. 76 % deutlich zum Ausdruck kommt.

	Grabmal T.N. Iussupowa	Grabmal Michael von Wagnmüller
Bildhauer	Mark Antokolsky	Michael von Wagnmüller
Ort	Schlosspark Archangelskoe, Moskau	Alter Nördlicher Friedhof
Entstehung	1885	1876
Untersuchung	1998	1992
Alter (a)	113	116
n	22	35
$v_{I\text{ avg}}$ (km/s)	4,5	4,5
$v_{I\text{ min}}$ (km/s)	3,7	2,7
$v_{I\text{ max}}$ (km/s)	5,1	6,1
dv_I (km/s)	1,5	3,4
dv_{SK}	1	2
SK_{avg}	1	1
SK_{min}	1	2
SK_{max}	0	0
dv_I (%)	33	76

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung für die Grabmale Iussupova und Wagnmüller. (Daten für Wagnmüller nach KÖHLER [238])

7.2.2 Kieselsäureester - Grabmal Shcherbatov, Donskoy Friedhof, Moskau (**Nr. 41**)

Ein Beispiel für die Festigung mit Kieselsäureester bildet das Grabmal Shcherbatov (**Nr. 41**) auf dem Donskoy Friedhof in Moskau. Es wurde 1991 restauriert. Das Grabmal gehört mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit $v_{I\text{ avg}}$ von 2,8 km/s in die Schadensklasse 2. Die Konservierung konnte insbesondere in den durch Frostsprengung gefährdeten Kantenbereichen oder in den gestalten Teilen der Reliefs keine signifikante Steigerung der Festigkeit erreichen. Die Festigkeiten liegen sehr niedrig - 1994 sogar in einem Fall in Schadensklasse 4. Die Durchschnittsgeschwindigkeit bleibt nach 2 Jahren konstant, eine geringe Erhöhung der Schwankungsbreite dv_I wird nachgewiesen. Der Fortschritt der Verwitterung, soweit dies über so einen kurzen Zeitraum abgeschätzt werden kann, scheint damit nur langsam zu verlaufen. Da keine Informationen über den Vorzustand vorhanden sind, können weiterreichende Schlussfolgerungen auf die Effektivität des Kieselsäureesters nicht gezogen werden.

	1992	1994
n	29	55
$v_{I\text{ avg}}$ (km/s)	2,8	2,8
$v_{I\text{ min}}$ (km/s)	1,7	1,4
$v_{I\text{ max}}$ (km/s)	5,1	5,0
dv_I (km/s)	3,4	3,6
dv_{SK}	3	4
SK_{avg}	2	2
SK_{min}	3	4
SK_{max}	0	0
dv_I (%)	121	129

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung für das Grabmal Shcherbatov (**Nr. 41**)

7.2.3 Kieselsohl – Flora, Botaniska Garden, Göteborg (**Nr. 44**)

Die Figur der Flora (**Nr. 44**) aus dem Botanischen Garten in Göteborg wurde vor und nach ihrer Festigung mit Kieselsohl 1997 bzw. 1999 einer Ultraschallgeschwindigkeitsmessung unterzogen. Die durchschnittliche Ultraschallgeschwindigkeit $v_{I\text{ avg}}$ wird durch die Konservierung nicht gesteigert, sie sinkt sogar leicht von 3,8 auf 3,7 km/s. Daraus kann geschlossen werden, dass wie erwartet eine kraftschlüssige Verbindung über den verfüllten Porenraum in der Tiefe der Skulptur nicht erreicht wird. Bei genauerer Betrachtung der Kartierung zeigt sich allerdings, dass die Situation im fragilen rechten Unterschenkel stabilisiert werden konnte. Die Ultraschallgeschwindigkeitsverteilung hat sich homogenisiert, die Schwankungsbreite dv_I (%) sinkt um ca. 30%.

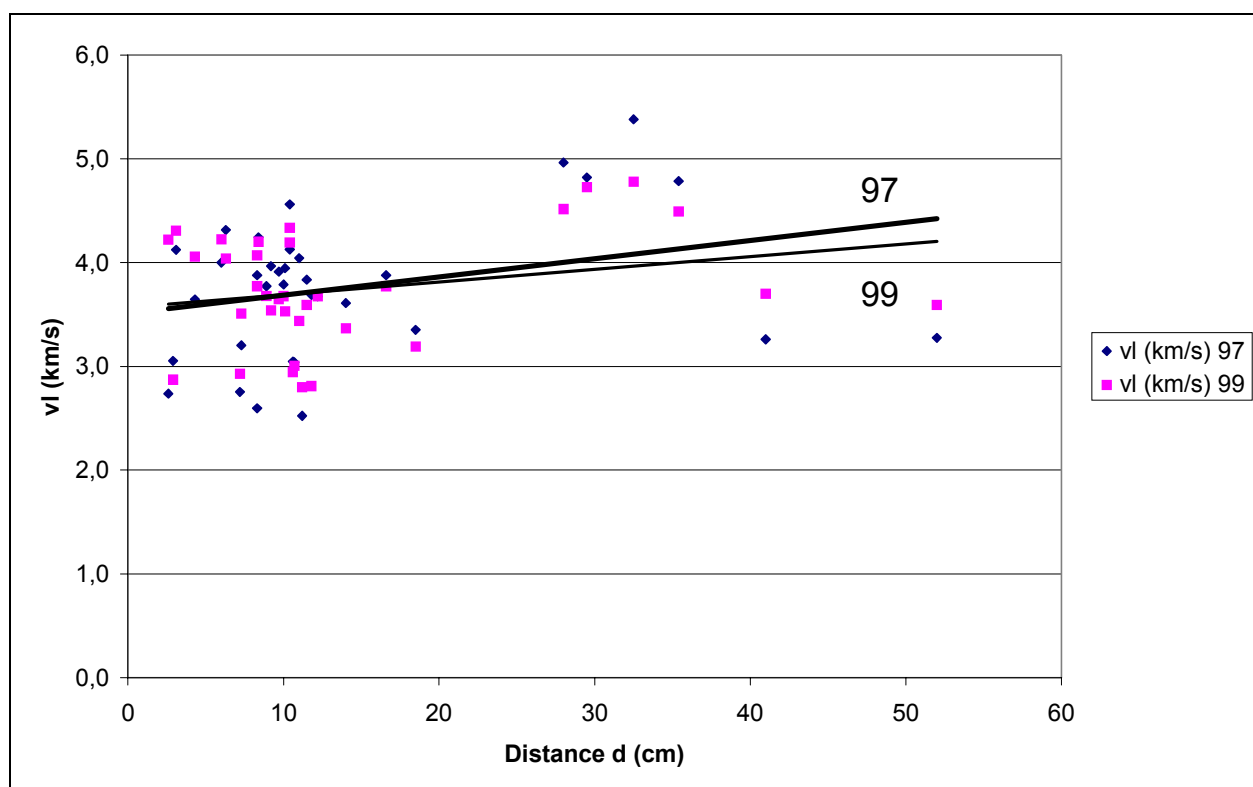


Abb. 83: Distanz-Geschwindigkeitsdiagramm für Flora (**Nr.44**)

Aus dem Fehlen einer eindeutigen negativen Steigung im Distanz-Geschwindigkeitsdiagramm (**Abb. 83**) kann geschlossen werden, dass die Skulptur nicht von der gefährlichen Innenverwitterung betroffen ist.

Die Ultraschallgeschwindigkeit in der Mitte des Körpers ist der in frischem und unverwittertem Marmor vergleichbar. Einzelne erhöhte Werte bei der Messung 1997 können vermutlich auf residuelle Feuchtigkeit (Tau, Regen) zurückgeführt werden, da die Figur damals im Botanischen Garten frei bewittert wurde.

7.2.4 Alkylalkoxysilan - Die Marmorskulpturen der Porta della Carta, Venedig (Nr. 8-11)

Die berühmte "Porta della Carta" ist das Resultat einer architektonischen Herausforderung in der Mitte des 15. Jahrhunderts auf der einen Seite den neuen Dogenpalast an die Seite der Basilika San Marco anzuschließen und auf der anderen Seite einen monumentalen und repräsentativen Eingang zu Palast und Loggia, auf der öffentliche Zeremonien und Festivitäten stattfanden, zu schaffen [239]. In den 34 Jahren seiner Dogenschaft (1423-1457) gelang es Francesco Foscari mit Hilfe einer aggressiven Politik Macht und Ruhm der Stadt wesentlich zu erweitern. In direktem Zusammenhang mit der wachsenden Bedeutung der Stadt wurde die Porta della Carta zweifelsohne zu einem der bedeutendsten spätgotischen Denkmale der Stadt.

Das dekorative Programm war sorgfältig geplant und sicherlich von oben bestimmt. Es konzentriert sich auf das Thema der Gerechtigkeit, die sich als göttliche Tugend an der Spitze der Porta findet und durch die vier anderen Tugenden ergänzt wird (im Uhrzeigersinn von unten links: Temperantia (Mäßigung), Caritas (Wohltätigkeit), Prudentia (Umsicht) und Fortitudo (Stärke) [239].



Abb. 84: Caritas – Eine der gotischen Marmorskulpturen in der Porta della Carta

Die Skulpturen aus weißem Carrara Marmor, die Reste von Polychromie (Vergoldung) besonders an den Gewandrändern tragen (**Abb. 84**), werden Giovanni und Bartolomeo Bon [240] zugeschrieben, obwohl Giovanni Bon 1442/43 starb, als die Porta noch keinen figürlichen Schmuck trug.

Aus kunstgeschichtlicher Sicht unterscheidet sich die Prudentia von der Gruppe und scheint toskanischen Ursprungs zu sein [239], wohingegen die Fortitudo sehr ähnlich zur Temperantia zu sein scheint. Diese Theorie steht etwas in Widerspruch zu der einfachen Beobachtung wonach zwei der Skulpturen, Prudentia und Caritas einen komplett flachen Rücken besitzen, Fortitudo die einzige Figur ist, die einen komplett bildhauerisch gestalteten Rücken besitzt und Temperantia eine Zwischenstellung einnimmt (**Tabelle 17**).

Alle restauratorischen Eingriffe in der Porta della Carta seit 1797, als die Porta in Folge der französischen Besetzung durch die Zerstörung der Skulpturengruppe des vor dem Löwen des St. Markus knienden Dogen Foscari stark in Mitleidenschaft gezogen wurde, wurden von ANTONELLI detailliert zusammengestellt [241].

Im Dezember 1966 wurden die Skulpturen der Temperantia und Caritas aufgrund ihrer fortgeschrittenen Verwitterung aus der Fassade genommen und in das Museo dell'Opera im Dogenpalast gebracht. Ihnen folgten im Juli 1971 die anderen beiden Skulpturen Prudentia und Fortitudo, wo sie bis zum Beginn der Restaurierungsarbeiten 1976 blieben. Die beschleunigte Verwitterung zwischen 1931 und 1971 wird durch Photographien belegt [242] und kam auch während der Innenraumexposition nicht zum Stillstand [240].

Alle vier Skulpturen wurden mit einem Mikrosandstrahlverfahren gereinigt, die fragilsten Stellen der am stärksten geschädigten Skulptur der Caritas wurde mit Racanello E 0057 (Pinsele) vorgefestigt [241]. Die Skulpturen Temperantia, Fortitudo und Prudentia wurden mit Rhodorsil X54-802 "unter Vakuum" in einem modifizierten BALVAC-Prozess gefestigt. Caritas hingegen wurde mit Dow Corning Z-6070, einem Methyltrimethoxysilan mit ca. 98% Monomergehalt und gutem Eindringverhalten behandelt, mit darauffolgender Tränkung mit verdünnten X54-802 Lösungen (20% in Acetone). Die Konservierung wurde schließlich mit einem Schutzfilm aus einem Acrylharz und einem mikrokristallinen Wachs abgeschlossen [223].

Insgesamt wurden 31-33 verschiedene Messwege pro Skulptur gemessen. Die gemessenen Geschwindigkeiten belegen eine schwerwiegende Verwitterung für alle Skulpturen und sind in **Tabelle 17** zusammengestellt. Zwei Skulpturen, Temperantia und Fortitudo müssen der Schadenskategorie 2 zugeordnet werden. Unter den vier Skulpturen ist Prudentia am besten erhalten. Es ist eine wesentliche Feststellung, dass alle Skulpturen in Teilen der Schadensklasse 4 angehören.

Name	n	v_{avg} (km/s)	v_{min} (km/s)	v_{max} (km/s)	SK_{avg}	$SK_{min/max}$	Bemerkung	dv_l (km/s)	dv_l (%)
Prudentia	31	3,3	1,4	5,7	1	4/0	Rücken komplett flach	4,3	129
Caritas	33	3,1	0,9	5,3	1	4/0	Rücken komplett flach, Kopf getrennt	4,4	141
Temperantia	33	2,7	1,4	5,5	2	4/0	Rücken gebeilt	4,1	148
Fortitudo	32	2,4	1,0	5,6	2	4/0	Rücken komplett gestaltet	4,6	192

Tabelle 17: Zusammenstellung der Messwerte für alle vier Skulpturen

Während der Jahrhunderte der Exposition, diversifizieren sich die Geschwindigkeiten auch in Skulpturen aus bestem "Statuario"-Marmor. Mit $dv_l > 4$ km/s ist die Schwankungsbreite dem Alter der Kunstwerke entsprechend hoch. Es ist normal, dass Teile mit einem hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnis besonders von der Verwitterung betroffen sind. In allen diesen Fällen (z.B. das Schild der Fortitudo wird deutlich, dass das Methyltrimethoxysilan, welches von HEMPEL während der Konservierung von 1976-1979 verwendet wurde entweder keine hinreichende Eindringtiefe erreicht hat, oder bereits an Wirksamkeit verloren hat. Dabei ist es interessant festzustellen, dass Caritas, die vor der Restaurierung im schlechtesten Zustand war, heute nicht negativ aus der Gruppe der Skulpturen herausfällt. Ohne die Kenntnis des Vorzustands kann dies aber auch nicht auf das bessere Eindringvermögen des monomeren Dow Corning Methyltrimethoxysilans Z-6070 zurückgeführt werden.

Eine außerordentlich ungewöhnliche Gemeinsamkeit aller Skulpturen ist ihre extreme Fragilität im Kopf-, Nacken-, und Schulterbereich. HEMPEL stellte fest, dass der Kopf der Caritas vom Körper getrennt und aus einem anderen Marmor gefertigt [242] und 1967 mit Bronzedübeln fixiert wurde. Aufgrund der restauratorischen Untersuchung gibt es keine Hinweise auf eine vergleichbare Situation bei den anderen Skulpturen. Dennoch ist der Verwitterungszustand in den genannten Bereichen sehr besorgniserregend. Der Verlust dieser essentiellen Teile der Skulpturen ist eine unmittelbare Gefahr.

Aus dem Distanz-Geschwindigkeitsdiagramm (**Abb. 85**) für Temperantia (**Nr. 11**) geht hervor, dass Durchmesser bis über 25 cm von einem gefährlichen Rückgang der mechanischen Festigkeit betroffen sind und dort Phänomene der Innenverwitterung zu befürchten sind.

Daneben konnten insbesondere im Sockel bei längeren Messdistanzen Teile gefunden werden, die im Laufe der über 500-jährigen Exposition ihre ursprüngliche Festigkeit erhalten haben. Dies lässt auf die gute Qualität des vom Künstler ausgewählten Marmors schließen.

Schlussfolgernd muss von einer weiteren Außenexposition der Kunstwerke dringend abgeraten werden. Die in den siebziger Jahren durchgeführte Festigung konnte, obwohl auf höchstem technologischen Niveau der Zeit durchgeführt, keine dauerhafte Stabilisierung der Kunstwerke bewirken. Als einziges Konservierungsverfahren, welches nachweislich den Kern verwitterter Marmorskulpturen erreicht (s.u.), kann die Acrylharzvolltränkung als Option diskutiert werden.

Die ältesten Beispiele vollgetränkter Marmorkunstwerke stammen aus den späten siebziger Jahren und zeigen bis heute keinen messbaren Wirksamkeitsverlust der erzielten Festigung [97]. Im Fall der vier Tugenden der Porta della Carta wird von einer Acrylharzvolltränkung, jedoch insbesondere aufgrund der fehlenden Langzeiterfahrung mit der Methode abgeraten. Unter Berücksichtigung der in die Skulpturen eingebrachten unterschiedlichen Konservierungsmittel sind darüber hinaus Wechselwirkungen mit dem flüssigen Methylmethacrylat nicht auszuschließen.

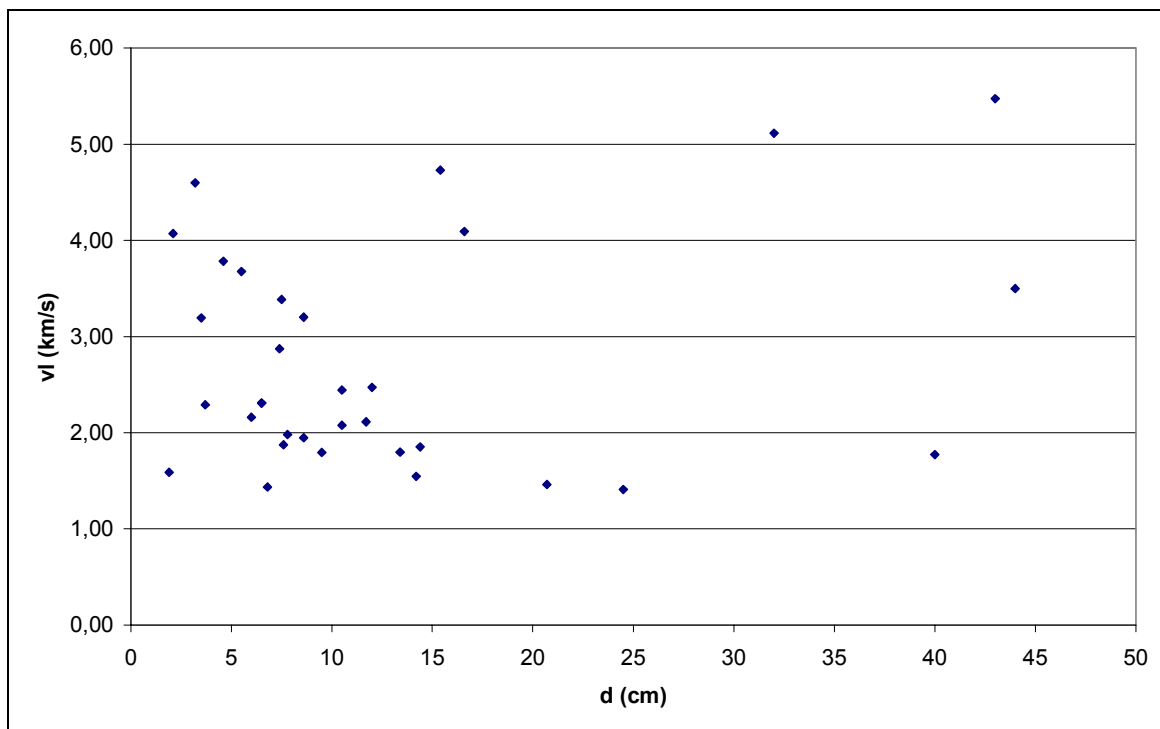


Abb. 85: Distanz-Geschwindigkeitsdiagramm für Temperantia (**Nr.11**)

7.2.5 Acrylharz Paraloid B 72 - Die Eckornamente des Gustav II Adolf-Denkmal, Göteborg (Nr. 45)

Das Bronze-Denkmal für Gustav II Adolf wurde um 1850 auf einem Sockel aus Carrara Marmor errichtet und hat für die Stadt Göteborg eine große Bedeutung (**Abb. 86**).

Der allgemeine Zustand des Sockels ist schlecht. Einfache Ultraschall-Untersuchungen ergaben Hinweise darauf, dass der Sockel eine Diskordanzzone im Kern aufweist, eventuell aus anderem Material, bzw. Hohlstellen (**Abb. 87**). In **Tabelle 18** sind die 1994 gemessenen Ultraschallgeschwindigkeiten für den Sockel in den Vergleich zu zwei vorhergehenden Messkampagnen von KÖHLER und SIMON [73] sowie LINDBORG [228] gestellt:

Mess-kampagne	Ost-West			Nord-Süd			v_{lavg} (km/s)	Höhe
	südlich	Mitte	nördlich	östlich	Mitte	westlich		
1992 [73]		2,3			2,6		2,45	oben
1993 [228]	2,5	1,8	2,7	2,4	1,7	3,0	2,35	
1994	1,7	2,0	2,3	2,0	1,6	2,6	2,03	
1992	2,1	3,1	3,0	1,9	2,6	3,1	2,63	Mitte
1993	2,6	2,9	3,0	2,8	2,8	2,8	2,82	
1994	2,2	2,8	2,9	2,9	2,6	3,3	2,78	
1992		1,4			3,0		2,20	unten
1993	2,5	1,5	2,5	1,6	1,7	2,8	2,10	
1994	2,2	1,4	2,1	2,4	2,1	2,9	2,18	

Tabelle 18: Übersicht über die Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen durch den Sockel (1992-1994)

In ihrem Mittelwert kommen alle Messkampagnen zu einem vergleichbaren Ergebnis. Die mittlere Geschwindigkeit liegt 1992 und 1993, bei 2,4 km/s, 1994 bei 2,3 km/s. Signifikante Abweichungen beschränken sich auf einzelne Messpunkte.

Daraus können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Ultraschallgeschwindigkeit des Sockels liegt eindeutig in Schadensklasse 2 und darüber. Eine Überprüfung eventuell eingetretener Veränderungen wird in einem ca. 5jährigen Zyklus für notwendig erachtet.



Abb. 86: Das Gustav-II-Adolf-Denkmal in Göteborg

- Trotz niedrig liegender Ultraschallgeschwindigkeit konnte kein laufender Verwitterungsprozess festgestellt werden. Die Situation im Sockel erscheint stabil und eher auf Materialinhomogenitäten als auf die fortgeschrittene Verwitterung des Marmors zurückzuführen zu sein.

- Verschiedene Wissenschaftler, die mit verschiedenen Ultraschallgeräten die selbe Fragestellung bearbeiten, kommen bei entsprechender Absicherung durch eine genügend hohe Anzahl von Messstrecken zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Hier wird der Zustand der Eckornamente beschrieben, der insgesamt dreimal untersucht werden konnte, 1992, 1994 und 1999.

Der Erhaltungszustand der Ecken des Sockels fällt in folgender Reihenfolge: NO>NW>SO>SW.

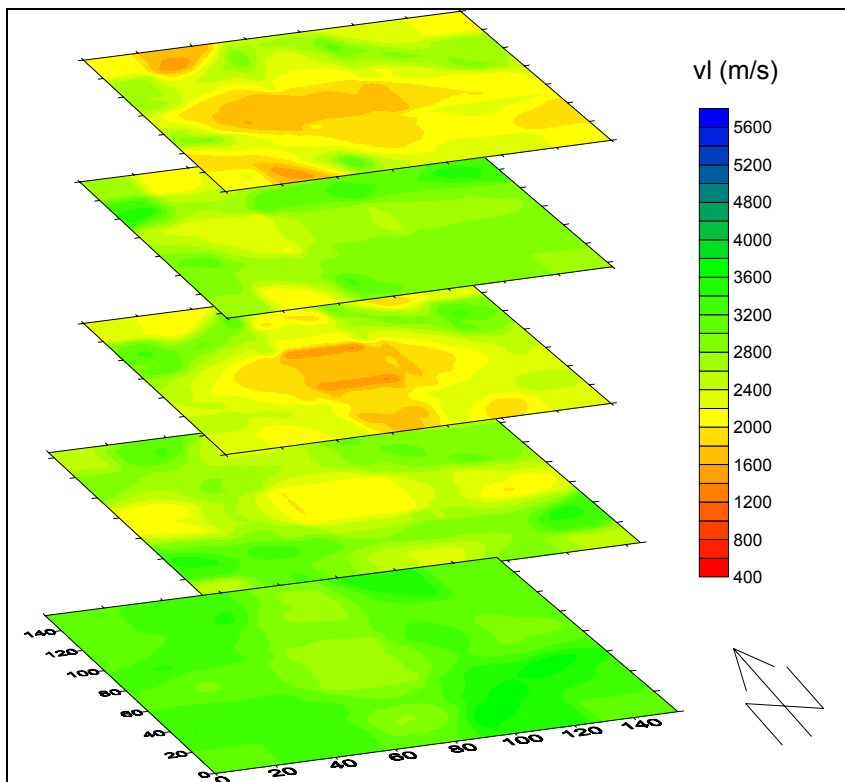


Abb. 87: Vereinfachte Ultraschalltomographie des Sockels des Gustav-II-Adolf Denkmals

Das ungefähr nach Süden ausgerichtete Standbild wird von der Hauptbewitterungsrichtung aus Südwesten deutlich erkennbar am heftigsten angegriffen. Die Ornamente befinden sich 1992 mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit v_{avg} von 2,5 km/s und einer Minimalgeschwindigkeit v_{min} von 0,9 km/s in einem Stadium fortgeschrittener Verwitterung.

Diese Ornamente wurden im Sommer 1994 mit einer 2,5%igen Lösung von Paraloid B 72 in Aceton oberflächlich durch Pinselauftrag mehrmals bis zur Sättigung gefestigt. Die daraufhin im September 1994 gemessene durchschnittliche Ultraschallgeschwindigkeit liegt nur geringfügig höher (v_{avg} 2,6 km/s), allerdings wird auch keine Ultraschallgeschwindigkeit mehr unter 1 km/s gemessen. Eine Steigerung ist insbesondere an der NO-Ecke festzustellen, aber auch an der am stärksten verwitterten SW-Ecke. Dennoch sind immer noch Messstrecken in Schadensklasse 4 vorhanden. Es ist davon auszugehen, dass die Eindringtiefe des Acrylharzes wenige Millimeter nicht überschreitet. Fünf Jahre nach der Festigung, im Herbst 1999 ist der geringe Festigungserfolg durch das Acrylharz verloren. Die Eckornamente, insbesondere die SW-Ecke befinden sich in einem schlechteren Zustand als vor der Festigung.

Distanz-Geschwindigkeitsdiagramme sind für die SW-Ecke und die NO-Ecke in **Abb. 88** und in **Abb. 89** wiedergegeben. Sie zeigen deutlich, wie Teile mit höherem Oberfläche-Volumenverhältnis stärker von der Verwitterung betroffen sind. Besonders in die NO-Ecke steigt die Ultraschallgeschwindigkeit v_l durch die oberflächliche Konservierung mit Paraloid B 72 zu geringen Durchmessern hin. Dabei kehrt sich das Festigkeitsprofil um. Daraus lässt sich schließen, dass die Acrylharzlösung die angestrebte Eindringtiefe bei weitem nicht erreicht.

Auch von einem ursprünglich noch erkennbaren Effekt einer oberflächlichen Festigung ist nach 5 Jahren Außenexposition nichts mehr an der SW-Ecke festzustellen (**Abb. 88**). An der NO-Ecke ist deutlich erkennbar, wie sich die 1994 durch eine Konservierung mit mangelhaftem Eindringverhalten geschaffene Diskordanzzone in den fünf Jahren nach der Konservierung verstärkt (**Abb. 89**).

Am Beispiel der Eckornamente der Gustav-II-Adolf-Denkmal konnte erstmals der Festigungseffekt durch Paraloid B 72 an Marmor im Außenbereich nicht nur auf seine Wirksamkeit, sondern auch auf seine Dauerhaftigkeit hin überprüft werden. Neben dem chemischen Charakter des Produkts, der schnell nachlassenden Hydrophobie beispielsweise, kann auch die Applikationstechnologie (z.B. Lösungsmittel, Konzentration), sowie die starke Bewitterungsbelastung in Göteborg als Ursache für die schlechte Dauerhaftigkeit eine Rolle spielen.

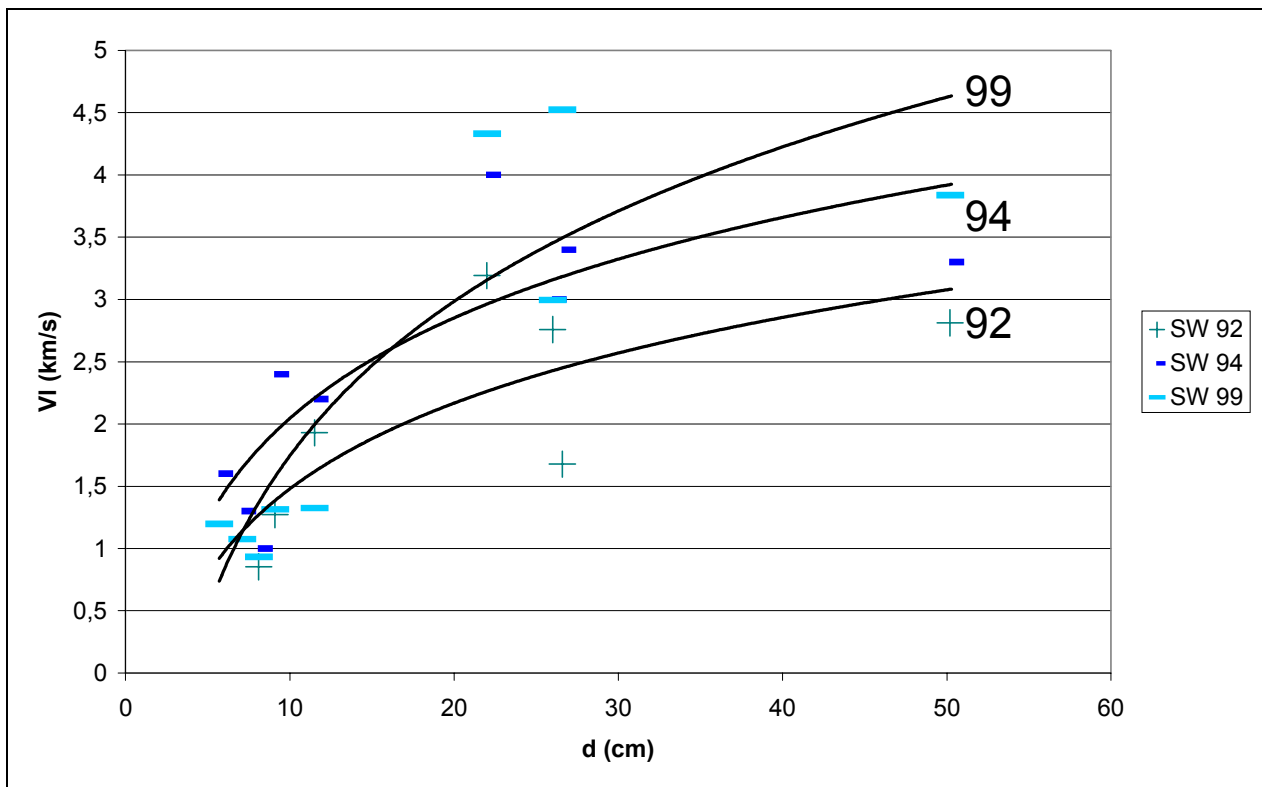


Abb. 88: Distanz-Geschwindigkeitsdiagramme für die SW-Ecke des Gustav-II-Adolf-Denkmal in Göteborg für die verschiedenen Messkampagnen 1992, 1994 und 1999.

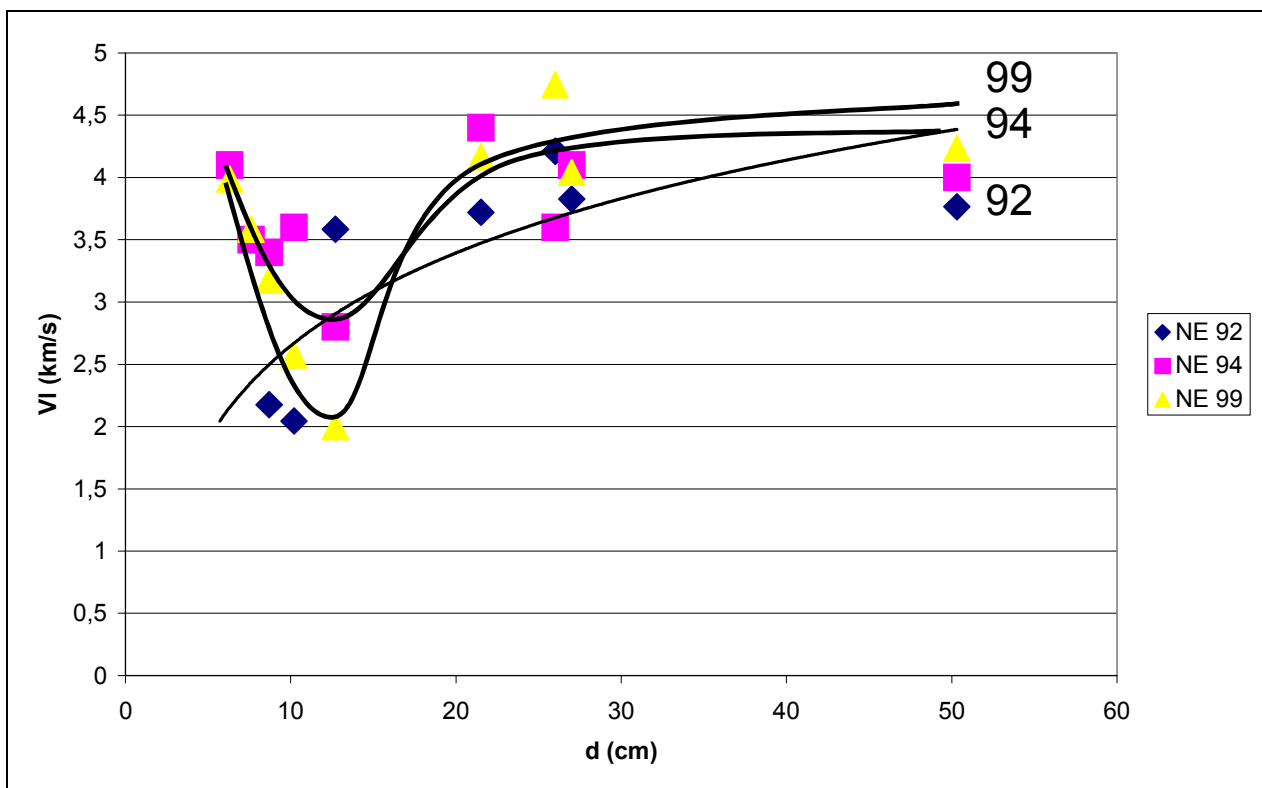


Abb. 89: Distanz-Geschwindigkeitsdiagramme für die NO-Ecke des Gustav-II-Adolf Denkmals in Göteborg für die verschiedenen Messkampagnen 1992, 1994 und 1999.

7.2.6 Acrylharzvolltränkung – Ernest von Grossi- Denkmal, München (Nr. 3)

Das Denkmal wurde am 27.03.1831 im Garten des Städtischen Krankenhauses enthüllt und 1900 nach Erneuerung des Sockels an seinen jetzigen Aufstellungsplatz verlegt. Entworfen wurde das Denkmal von Ludwig von Schwanthaler (1802-1848). Es besteht aus einer auf einen schlichten, rechteckigen, sich verjüngenden Sockel aus Kalkstein gesetzten Büste aus Carrara Marmor [243].

Vor der Konservierung war die Marmorbüste nahezu vollständig (Ausnahme: besonders regenexponierte Stellen wie Stirn, hinterer Schulterbereich, Kanten) von einem grünen mikrobiologischen Bewuchs (u.a. Flechten) bedeckt. Die Oberfläche des Marmors sandete stark ab. Kleinere Ausbrüche waren an der Nase und im Bereich der Ohren zu verzeichnen, die Konturen in schlagregenexponierten Zonen (z.B. Haare) waren deutlich verwischt. Im Brustbereich (West-Ansicht) war ebenfalls ein auffälliger vertikaler Riss sichtbar, der in die (verlorene) Ecke des unterliegenden Kalksteins führte. Ein kleinerer Riss durchzog vertikal den Hinterkopf.

Nach durchgeführter Konservierung ist die Oberfläche grau, einige Ablaufspuren und Rissverläufe treten deutlicher hervor. Der Oberflächenzustand ist stabil, auch zuvor extrem sandende Bereiche zeigen eine hinreichende Festigkeit. Teilweise hat bereits wieder eine mikrobiologische Besiedelung eingesetzt. Optisch ist die durchgeführte Acrylharzvolltränkung nicht wahrnehmbar.

An einigen Stellen (linkes Ohr, rechter Brustbereich) bestand vor der Acrylharzvolltränkung akute Abbruchgefahr. Eine massive Innenverwitterung lag nicht vor, wenngleich einige vertikale Risse als Schwachstellen gefunden wurden. Das Distanzgeschwindigkeitsdiagramm (**Abb. 90**) zeigt kein ausgeprägtes Tiefenprofil, d.h. alle vorhandenen Querschnitte erscheinen gleichermaßen von der Verwitterung erfasst. Eine Strukturauflösung im Kern hat nicht bestanden. Mit wenigen Ausnahmen liegen alle Messwerte in den Schadensklassen 1 und 2 (v_{lav} : 2,9 km/s). Durch die Acrylharzvolltränkung wird eine wesentliche Stabilisierung erzielt. Die Durchschnittsgeschwindigkeit liegt nun bei 4,7 km/s. Ein leicht ansteigendes Profil hin zu größeren Messquerschnitten lässt sich folgendermaßen erklären:

Im Bereich der Oberfläche wird durch bestimmte Maßnahmen im Verlauf des Tränkungsprozesses der Wirkstoffeintrag gezielt reduziert. Damit wird ästhetischen Anforderungen Rechnung getragen (die Konservierung soll dem Auge möglichst verborgen bleiben, ein störender Glanz soll vermieden werden). Bei nicht ausreichender Festigung kann dann im Anschluss an die Volltränkung mit Acrylatlösungen nachgefestigt werden. Außerdem wird durch das gezielte Verdampfen des Monomers von der Oberfläche die Gefahr einer oberflächlichen Überfestigung reduziert.

Im vorliegenden Fall liegen die minimalen Geschwindigkeiten knapp über 3 km/s in der Schadensklasse 1. Betroffen davon sind insbesondere die Ohren der Büste. Diese zählten auch vorher schon zu den am stärksten verwitterten Partien.

Der untere Teil der Marmorbüste wurde einer Tomographie unterzogen. Der direkte Messpunktabstand beträgt 5 cm. Die Tomogramme sind mit höchstmöglicher Auflösung errechnet, da die Schrittweite des Tomographiegitters eigentlich nicht kleiner als die Hälfte des Messpunktabstandes sein sollte. Weiterhin sollte im Interesse einer sinnvollen Mittelwertbildung das Verhältnis von Einflusszonendurchmesser und Gitterschrittweite ca. 1,5:1 betragen.

Diese hochaufgelösten Tomogramme sind aufgrund wesentlich kleinerer Gitterschrittweite und geringeren Einflusszonendurchmesser deshalb mit einer großen Unsicherheit betreffend der ermittelten Ultraschallgeschwindigkeit behaftet. Auf der anderen Seite ermöglichen sie durch eine verbesserte Ortsauflösung die genauere Verfolgung der Schwächezonen.

Die berechneten Ultraschalltomographien der Marmorbüste sind in **Abb. 91** und **Abb. 92** für die beiden Situationen vor und nach der Acrylharzvolltränkung wiedergegeben. Die verwendeten Parameter sind in **Tabelle 19** zusammengefasst.

Im Vorzustand wird der Fuß der nach Süden ausgerichteten Büste der Schadensklasse 2 (v_{lav} : 2,48 km/s) zugeordnet, d.h. eine deutliche Gefügeschwächung konnte nachgewiesen werden. Auffallend ist, dass die Hauptrissebenen vertikal in der Büste stehen und parallel zur SW-NO-Achse verlaufen. Dies wird insbesondere in der hochaufgelösten Tomographie deutlich. Die Ergebnisse der Ultraschallmessung zeigen, dass eine Belastung der Rissebenen, wie auch der deutlich entfestigten Oberflächenzone, z.B. während der Demontage zu schmerzhaften Verlusten führen kann. Eine oberflächliche Entfestigung ist in **Abb. 91** deutlich zu sehen.

Auch nach der Konservierung bleibt die Lage der Hauptrissebenen (SW-NO-Richtung) lesbar (**Abb. 92**). In der Gesamtheit hat sich die Ultraschallgeschwindigkeit aber wesentlich erhöht und entspricht nun mit 5,03 km/s der Geschwindigkeit in frischem, unverwittertem Marmor (**Tabelle 19**). Die Festigungswirkung des Acrylharzes konnte im Kern der Büste nachgewiesen werden. Damit unterscheidet sich die Acrylharzvolltränkung eindeutig von allen anderen hier besprochenen Verfahren. Es ist davon auszugehen, dass die Marmorbüste nur noch einen unwesentlichen wasserzugänglichen Porenraum im Inneren hat. In Analogie zu den Einzelmessungen zeigt auch die Tomographie eine geringere Wirkstoffabscheidung im Oberflächenbereich. Vor allem die Nordseite ist davon betroffen. Die niedrigen Geschwindigkeiten liegen aber immer noch über 3 km/s und damit in einem stabilen Bereich der Schadensklasse 1.

Am gleichmäßigen Verlauf der errechneten Schalllaufwege und ihrer Verteilung im Querschnitt lässt sich ablesen, dass die Acrylharzvolltränkung neben einer Erhöhung der Festigkeit über die gesamte Tiefe hinweg auch eine Homogenisierung (Beruhigung der Rissverläufe) der inneren Marmorstruktur bewirkt hat.

Parameter	Vorzustand 01/98	Konserviert 10/99
Abbildung	Abb. 91	Abb. 92
V_{lav} (km/s)	2,48	5,03
Schallwege (gebogen/linear)	gebogen	gebogen
n Strahlen	150	150
Durchmesser der Einflußzone	1,5 cm	1,5 cm
Schrittweite x/z	1,0/1,0 cm	1,0/1,0 cm
Kreuzungspunkte dir x/z	68/51	68/51
n Iteration	10	10

Tabelle 19: Zusammenstellung der Tomographie-Parameter für die Ebene in der Marmorbüste

Schon bei der Voruntersuchung zeigte die starke Abhängigkeit der Verwitterungsintensität von der Hauptwetterrichtung, dass in hygrischen Belastungen die Hauptursache für den Schadensprozess zu sehen ist. Daneben treten thermische Belastungen in den Hintergrund. Die Marmorbüste zeigte

neben bestimmten parallelen Risssystemen eine gleichmäßig über den gesamten Querschnitt erniedrigte Ultraschallgeschwindigkeit.

Die Marmorbüste wurde der Schadensklasse 2 zugeordnet, d.h. eine Gefügeschwächung konnte nachgewiesen werden. An einigen Stellen (linkes Ohr, rechter Brustbereich) bestand Abbruchgefahr.

In der Nachuntersuchung konnte nunmehr positiv bestätigt werden, dass das Konservierungsmittel den Kern der Büste erreichte. Die Ultraschallgeschwindigkeiten und damit Porosität und Festigkeit entsprechen wieder den Werten unverwitterten Marmors. Allenfalls in der äußeren Oberfläche (z.B. Ohren oder Nordseite) musste eine geringfügig niedrigere Ultraschallgeschwindigkeit konstatiert werden.

Durch die gezielte Minderbelegung der Oberfläche mit Wirkstoff, baut sich ein nach innen ansteigendes Tiefenprofil der Festigkeit auf (**Abb. 90**). Die niedrigsten Werte liegen aber nicht in einem gefährdeten Bereich.

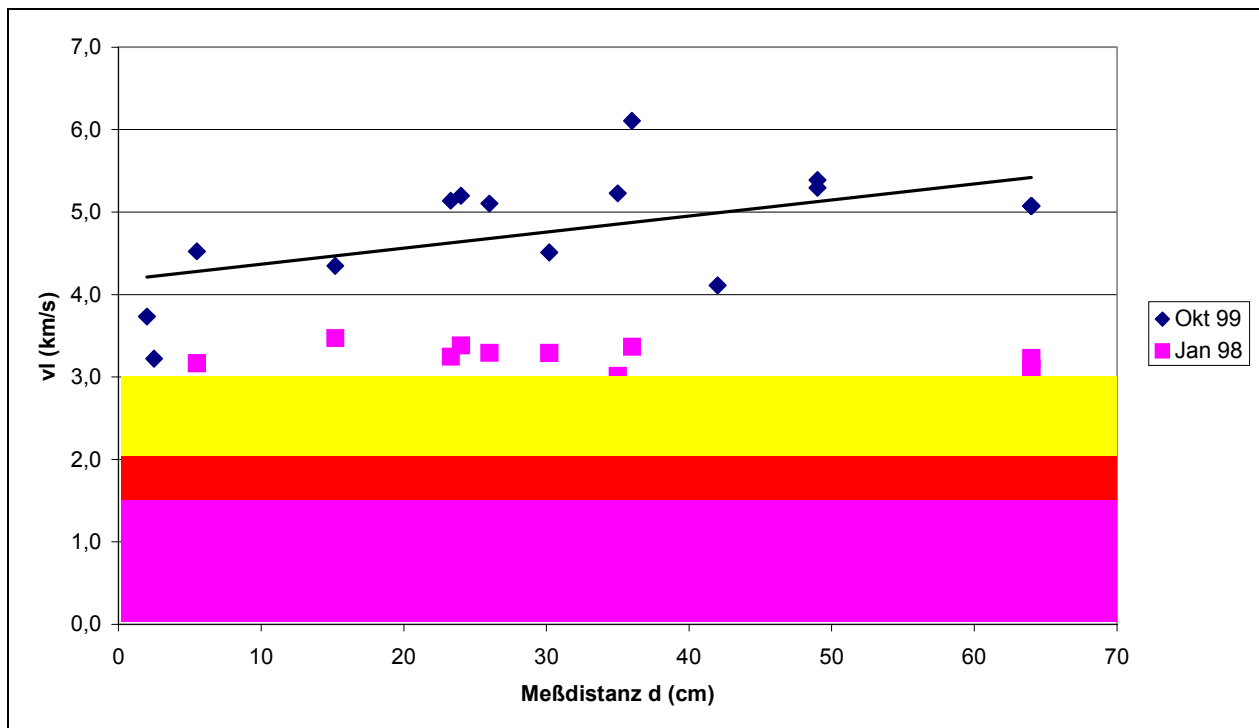


Abb. 90: Distanz-Geschwindigkeitsdiagramm für die Büste Ernest von Grossis

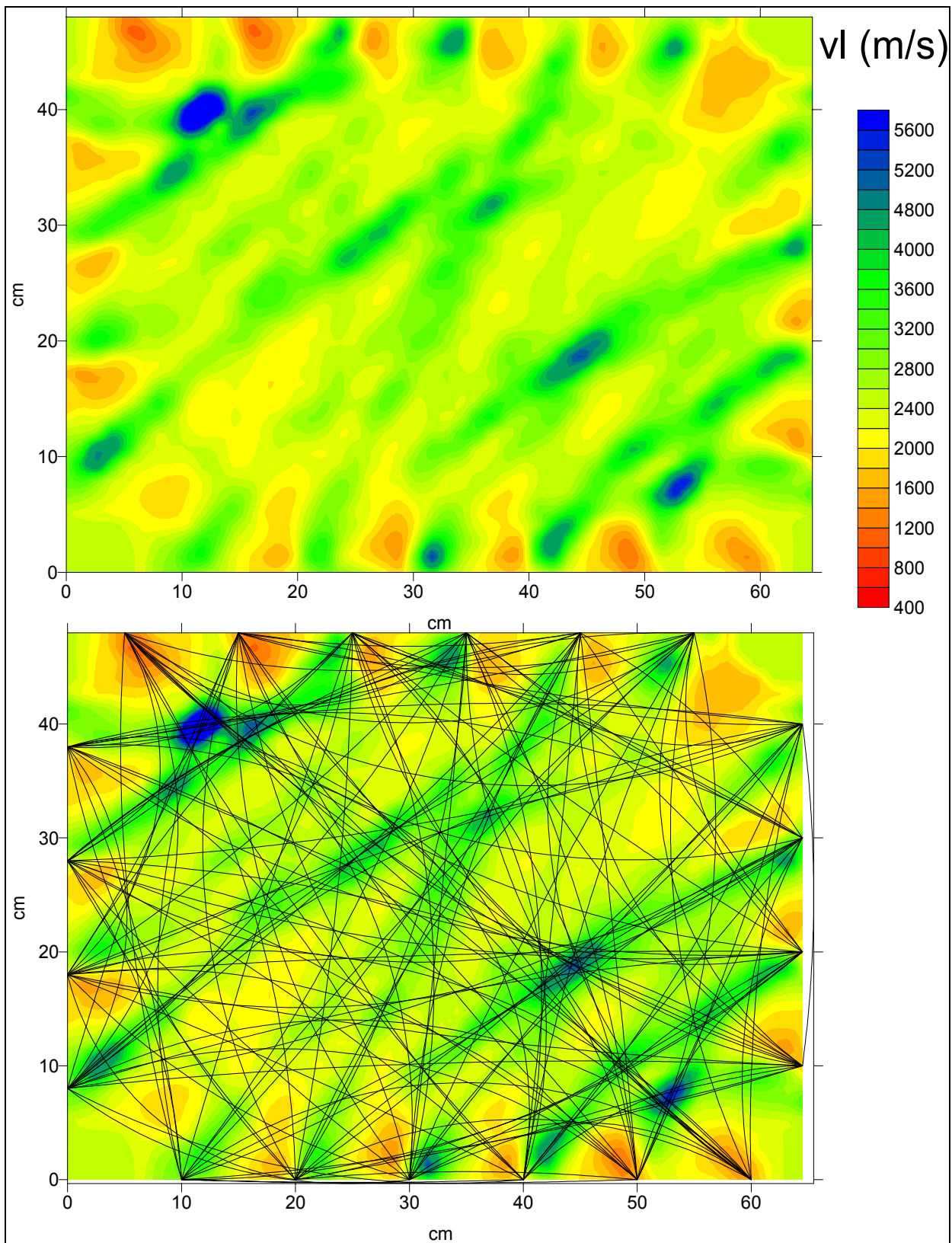


Abb. 91: Ultraschalltomogramm der Marmorbüste (hochaufgelöst) – Vorzustand 1998

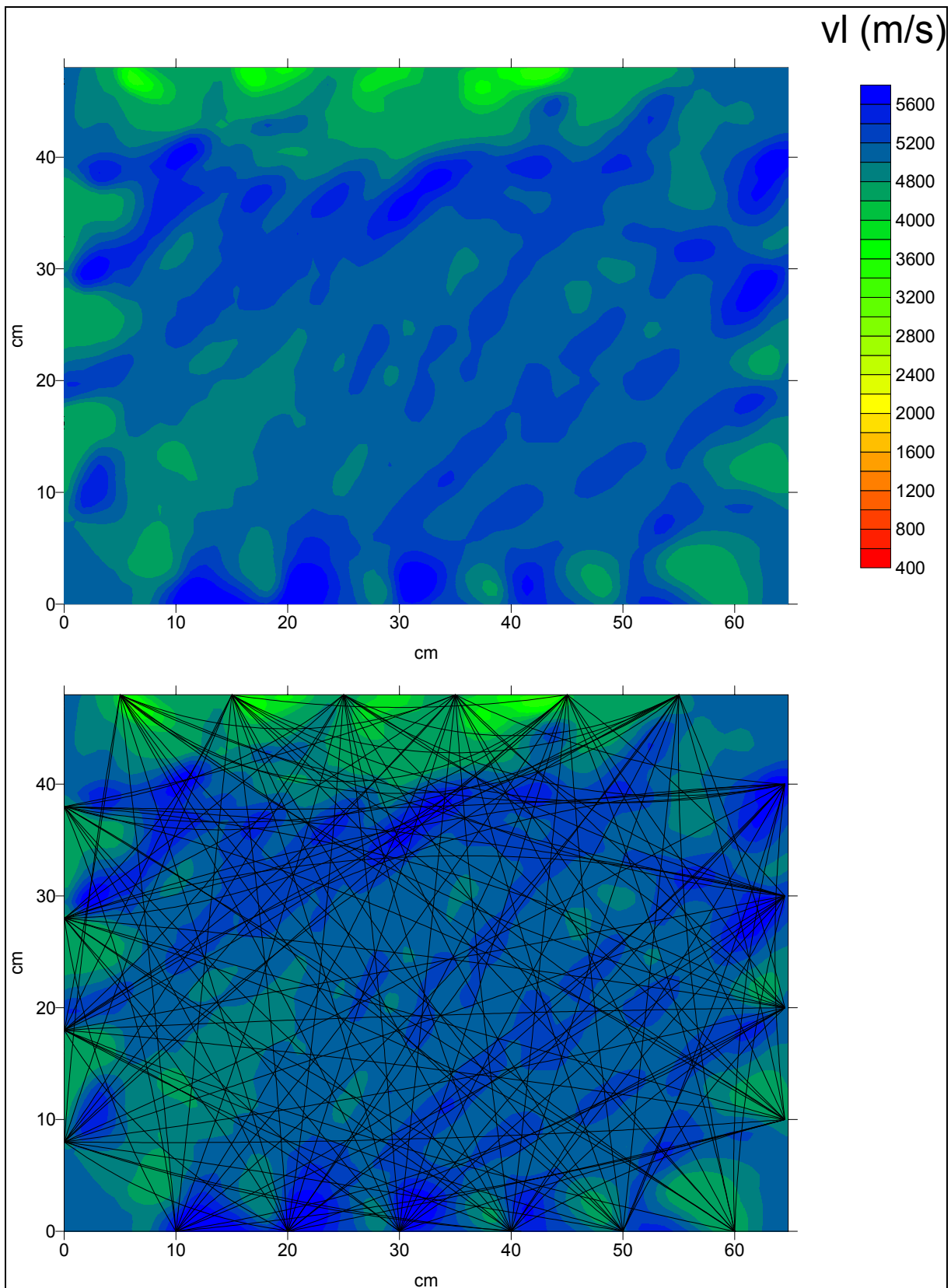


Abb. 92: Ultraschalltomogramm der Marmorbüste (hochaufgelöst) –nach erfolgter Konservierung 1999

7.3 Tenside als "Schutzmittel"

7.3.1 Grundlagen

Das Verwitterungsverhalten eines Steines kann von oberflächenchemischen Prozessen an den Phasengrenzflächen beeinflusst werden. So ist eine genaue Kenntnis der globalen Volumeneigenschaften des Materials, seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Textur unter Umständen nicht ausreichend um die Ursachen der Dekohäsion zwischen zwei individuellen Körnern zu verstehen. Zunächst ist es wichtig, die Oberfläche des Substrats zu untersuchen und seine Wechselwirkung mit Wasser aufzuklären.

Die Thermoanalyse liefert Informationen über den Zustand von Adsorbatstrukturen [47]. Thermogravimetrische (TG) und differentielle Thermogravimetrie (DTG)-Kurven für Calcit sind in **Abb. 93** wiedergegeben. Die Thermoanalyse wurde an einer Netzsch-Apparatur STA 409 mit einer Heizrate von 0,2 K/min durchgeführt.

Es sind zwei Stufen des Gewichtsverlusts zu erkennen, die zu einem kumulativen Gewichtsverlust von 0,09 Gew.% bei 350 °C führen. Die erste bei 130°C abgeschlossene Stufe entspricht der Freisetzung von physisorbiertem wie chemisorbiertem, dissoziativ gebundenem Wasser. Hydroxylgruppen, die sich innerhalb der Calcitkristalle ohne äußeren Zugang befinden, scheinen in einer zweiten Stufe bei 260-340 °C zu desorbieren [244]. Bei 430-465 °C kommt es zur Zersetzung von Oberflächencarbonat- bzw. Hydrogencarbonatanionen.

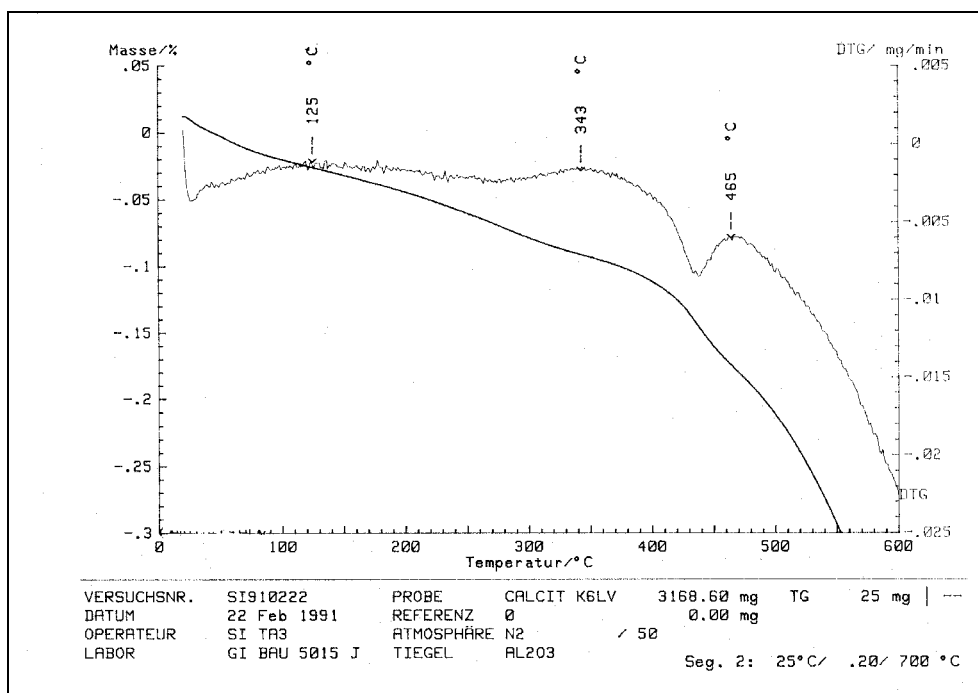


Abb. 93: Thermogravimetrie von Calcit K6LV

Kationische, anionische und nicht-ionische Tenside zeigen eine starke Wechselwirkung mit den hydrophilen Calcitoberflächen. Aus diesem Grund wurde die Verwendung von Calcit zur Entfernung von Tensidrückständen aus dem Abwasser vorgeschlagen [245]. Ein einfacher Beleg für das Ausmaß dieser Wechselwirkung ist die Bestimmung des Sedimentationsvolumens einer Calcitdispersion [246]. In unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Xylol reduzieren sowohl kationische

als auch anionische Tenside das Sedimentationsvolumen deutlich. In niedrigen Konzentrationen haben sie auch einen verlangsamenden Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit [47].

Das Oberflächenpotential der Calcitoberfläche ist von besonderem Interesse. Leider kann das Potential an der Mineraloberfläche nicht experimentell bestimmt werden. Nur das sogenannte ζ -Potential kann gemessen werden.

Abb. 94 zeigt den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht. S bezeichnet die sogenannte Stern-Schicht fest adsorbierter Ionen mit dem sogenannten Oberflächen- oder Nernst-Potential (zum Partikel) und dem sogenannten Stern-Potential (zu D: diffuse Schicht, Gouy-Chapman-Doppelschicht) mit dem ζ -Potential [247]

Das ζ -Potential ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen, das für deren elektrokinetische Erscheinungen verantwortlich ist und deshalb auch elektrokinetisches Potential genannt wird. Es lässt sich durch mikroskopische Beobachtung der electrophoretischen Wanderung suspendierter Teilchen bestimmen. Für große Teilchen, bei denen die Dicke der diffusen Schicht klein ist gegenüber ihrem Durchmesser, gilt dann:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_r \epsilon_0 |E|} \cdot v, \quad (\text{G 14})$$

wobei v die Wanderungsgeschwindigkeit, η die Viskosität des Lösungsmittels, ϵ_0 die absolute und ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante, sowie E die angelegte Feldstärke ist (Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung).

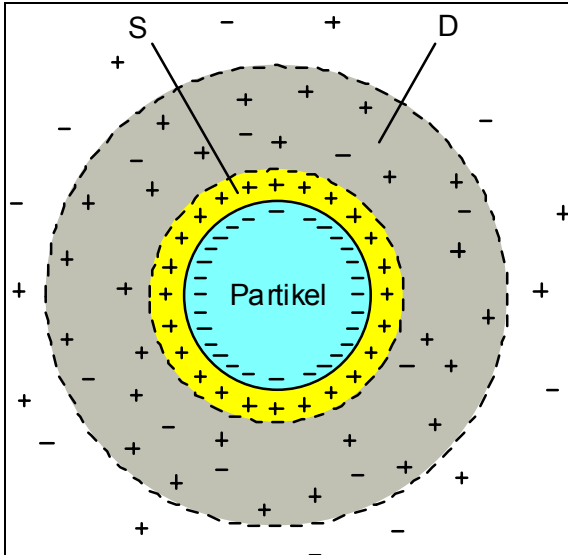


Abb. 94: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nach [247].

Das ζ -Potential von Calcit beträgt in neutralen Lösungen ca. -20 mV. Die meisten publizierten Werte bewegen sich in diesem Rahmen [248, 249, 250], wenngleich es auch einige wenige positive Werte gibt [251]. Der isoelektrische Punkt (IEP) für Calcit wird in der Literatur mit pH-Werten zwischen 5,4 und 10,5 angegeben [252]. Die große Schwankungsbreite ist vermutlich mit unterschiedlicher Vorkonditionierung und verschiedenen Meßmethoden zu erklären.

Für die Beurteilung der Wechselwirkung der Tenside mit der Calcitoberfläche kommen nach einer einfachen Charakterisierung der Tenside Randwinkelmessungen, ζ -Potential-Messungen und FT-IR-Messungen in Frage.

Anschließend sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Tenside auf die Auflösungs- und Sulfatisierungsgeschwindigkeit von Calcit haben. Da auch die Sulfatisierungsgeschwindigkeit von der Umgebungsfeuchte abhängt [253], sollte eine Erhöhung des Randwinkels eine Reduktion der Sulfatisierungsgeschwindigkeit zur Folge haben. Der Inhibitionseffekt sollte schließlich in Freilandexposition im Rahmen des HERMES-Programms mit dem Effekt marktüblicher Hydrophobierungsmittel in Bezug auf die unbehandelte Marmoroberfläche verglichen werden.

7.3.2 Zur Auflösungskinetik von Calcit

Die Auflösungskinetik von Calcit ist von großem Interesse für die Untersuchung der Kalksteinverwitterung und wurde ausführlich untersucht [254, 255, 272]. Die Auflösungsgeschwindigkeit kann transport- und oberflächenreaktionskontrolliert sein. Das PWP-Modell (benannt nach den Initialen der Autoren [256]) postuliert, dass bei pH-Werten $< 4,5$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Auflösung von Calcit die Protonendiffusion über die hydrodynamische Grenzschicht zur Oberfläche hin ist. Bei höheren pH-Werten ist die Reaktion teilweise transport- teilweise oberflächenreaktionskontrolliert. Je niedriger die Temperatur und je höher der pH-Wert der Lösung ist, umso wichtiger wird die Oberflächenreaktionskontrolle.

Ein weiteres Modell ist das CHEMTRAK-Modell [254], das zusätzlich neben den genannten Variablen noch die Wasserfilmgeschwindigkeit und die Oberflächenrauigkeit mitberücksichtigt. Nach GUIDOBALDI und MECCHI ist der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeit jedoch zu vernachlässigen [257]. Rein morphologisch kann ein transport-kontrollierter Auflösungsprozess über gerundete Korngrenzen identifiziert werden. Oberflächenreaktionskontrolle führt dagegen eher zu einer selektiven Anlösung von Kornebenen und der deutlichen Ausbildung von Ecken und Kanten [258]. Unter hauptsächlich oberflächenreaktionskontrollierten Bedingungen kann die Geschwindigkeit r der Auflösung eines Minerals folgendermassen ausgedrückt werden:

$$r = k_+ \cdot S_e \cdot \prod a_i^{n_i} \quad (\text{G } 15)$$

wobei a_i und n_i die Aktivität bzw. die Reaktionsordnung der Spezies i , k_+ die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante und S_e die effektive Oberfläche des Minerals sind [259].

Für die Berechnung der effektiven Oberfläche muss berücksichtigt werden, dass der Lösungsangriff vorzugsweise an Stellen erhöhter Oberflächenenergie erfolgt, also an Versetzungen, Mikrorissen, Kanten. So wurden an mechanisch belastetem Calcit zwei bis dreifach höhere Auflösungsgeschwindigkeiten als an unbelastetem Calcit beobachtet [260]. Daneben sind die Stellen erhöhter Oberflächenenergie auch bevorzugte Plätze der Adsorption von Ionen und Molekülen. Stark gebundene Adsorbate können daher die Mobilisierung von Stufen und Versetzungen und damit die Auflösung behindern. COMPTON und PRITCHARD geben einen Überblick über Untersuchungen der Adsorption verschiedener organischer und anorganischer Inhibitoren auf Calcit [261].

7.3.3 Experimentelles

Für die Versuche wurden zwei Tenside ausgewählt: **NP6** und **AQ7**. Eine kurze Beschreibung der Tenside ist in **Tabelle 20** gegeben.

	Anionisches Tensid	Kationisches Tensid
Name	Marlophor NP6	ABIL QUAT 3270
Abk.	NP6	AQ7
Hersteller	hüls AG, Marl (D)	Th. Goldschmidt AG, Essen (D)
Klasse	Phosphorsäurepartialester	diquaternäres Polydimethylsiloxan
Haftvermittelnde Gruppe	Phosphat	Ammonium

Tabelle 20: Übersicht über die beiden verwendeten Tenside (Datenblätter im Anhang 9.4)

Die kritische Mizell-Bildungskonzentration (cmc) der Tenside wurde nach der apparativ einfachen Tropfenmethode nach Traube mit dem Stalagmometer bestimmt [262]. Um eine gleichmäßig langsame Tropfgeschwindigkeit, und damit eine bessere Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts an der Abtropfoberfläche zu ermöglichen, wurde das Stalagmometer mit einem herkömmlichen Infusionsbesteck aus der medizinischen Praxis kombiniert [263].

Zur Bestimmung der Randwinkel auf tensidmodifiziertem Marmor wurde eine einfache Apparatur auf einer optischen Bank montiert (**Abb. 95**). Ein Mikrotropfen H_2O (5-10 μl) wurde auf die zuvor durch Tensidadsorption modifizierten Marmorzylinder gesetzt und von einer Lichtquelle über eine Projektionslinse auf einem weißen Schirm vergrößert abgebildet. Der Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper lässt sich dann aus der Tropfengeometrie berechnen [264]. Wenn der Tropfen klein ist und er somit als Kugelsegment betrachtet werden kann, lässt sich der Randwinkel aus der Höhe der Kugelkappe h und dem Radius a der Berührungsfläche berechnen. Gilt für die Höhe

$$h = R(1 - \cos \theta) \quad \text{G 16}$$

und für den Radius der Berührungsfläche:

$$a = R \sin \theta \quad \text{G 17}$$

(mit R = Radius der Tropfenkugel) folgt daraus:

$$\frac{\theta}{2} = \frac{h}{a} \quad \text{G 18}$$

Von dem verwendeten Calcitpulver *K6LV* wurden FT-IR-Spektren vor und nach Adsorption von **NP6** in ATR-Technik aufgenommen. Dafür wurde ein Film der Calcitdispersion auf einem KRS 5-Kristall eingedampft und spektroskopiert.

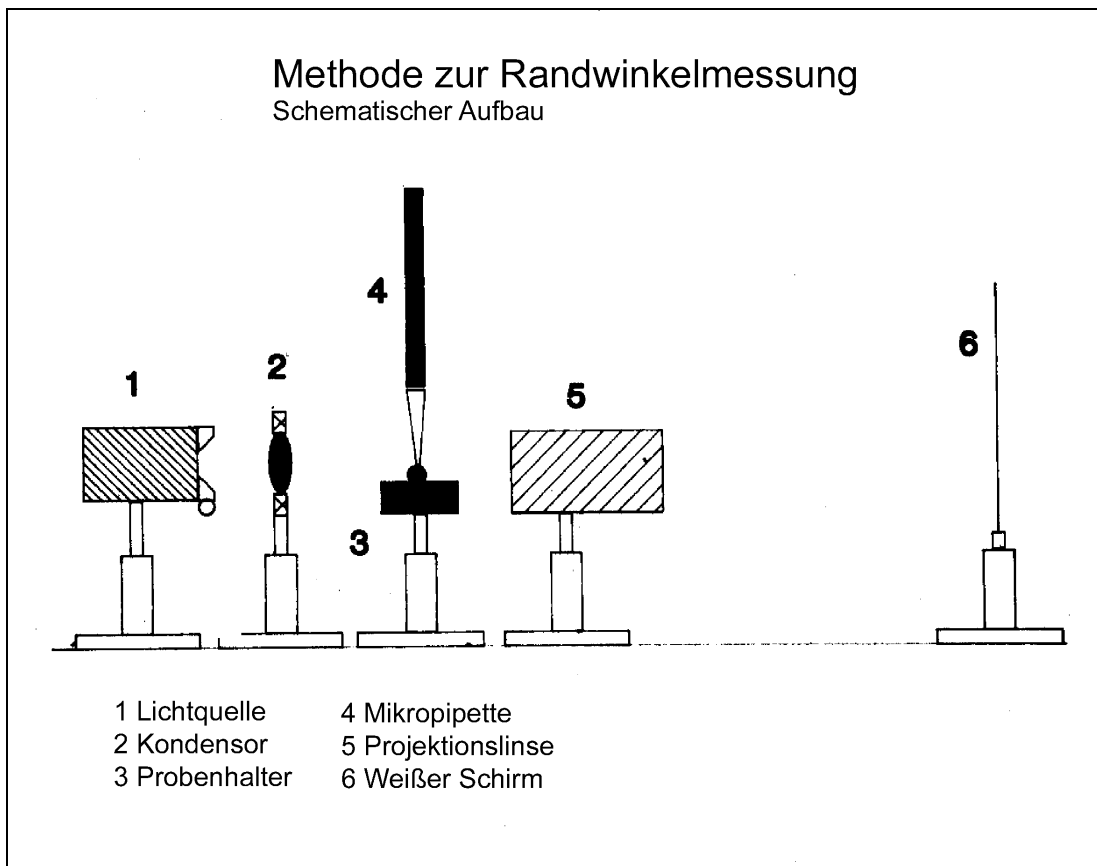


Abb. 95: Schematischer Aufbau der Randwinkelmessung an tensidmodifizierten Marmoroberflächen

Der Einfluss der Tensidadsorption auf die Auflösungskinetik von Calcit wurde bei verschiedenen pH-Werten (8,5 und 5,5) und verschiedener Konzentration der Tenside **NP6** und **AQ7** untersucht. Die Untersuchungen wurden am ICEHT/FORTH in Patras durchgeführt. Dabei wird in einem speziellen apparativen Aufbau der Auflösungsversuch bei konstanter Untersättigung, d.h. bei konstanter Triebkraft durchgeführt [266].

Der Einfluss der Tensidadsorption auf die Sulfatierung von Calcit wurde in einer Schadgasbewitterungskammer des Zentrallabors des BLfD durchgeführt. Die Schadgaskonzentrationen betragen $1 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ und $5 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ und liegen damit ca. um den Faktor 100 über den aktuellen Schadgaskonzentrationen in der städtischen Umwelt. Die kleinen, teilweise durch Tensidadsorption vorbehandelten Plättchen aus Pentelischem Marmor werden durch Peltier-Elemente bei einer Lufttemperatur von 20-25 °C und einer relativen Feuchte zwischen 50 und 60% zyklisch scharf unter die Taupunkttemperatur auf 10 °C gekühlt und danach wieder auf 30 °C erwärmt. Betauung und Trocknung halten jeweils 2 Stunden an, so dass die gesamte Zyklusdauer 4 Stunden beträgt [118]. Von der Oberfläche der Marmorplättchen wird in bestimmten Zeitintervallen direkt ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen und die Vergipsung semiquantitativ aus den Reflexhöhen abgeschätzt.

Schließlich wurden im Rahmen des HERMES-Projekts Prismen aus Ekeberg, Carrara und Pentelischem Marmor mit Lösungen von **AQ7** und **NP6** behandelt. Die Prüfkörper wurden bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. **NP6** wurde in Wasser gelöst (1%) und mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Die Prismen wurden durch kapillares Saugen getränkt, anschließend 48 h mit der Tränkungslösung bedeckt gelassen, schließlich wieder bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz

getrocknet. Für die Lösung von **AQ7** entfällt der Schritt der Neutralisation. Außerdem ist die Konzentration höher gewählt (3%). An den Probengruppen wurden Gewicht und Rauigkeit vor der Auslagerung bestimmt. Im Vergleich zu den beiden Tensiden wurden noch folgende, von den Projektpartnern im Vorhaben HERMES ausgewählte Produkte angewendet: **EHDP** (Ethan 1-Hydroxy-1,1-diphosphonat), **MI** (vermischte Mikroorganismen), **BI** (Biozid "Algophase") **BH** (Biozid + Hydrophobierungsmittel "Hydrophase"), **HY** (Hydrophobierungsmittel "Hydrophase").

In bestimmten Zeitabständen wurde das gesammelte Ablaufwasser der einzelnen Proben im Zentrallabor des BLfD auf den Gehalt an Calciumionen (AAS) untersucht. Daraus wurde der Massenverlust in Calcit in g/m^2 errechnet, sowie unter Berücksichtigung der Rohdichte ($2,71 \text{ g/cm}^3$) die maximale jährliche Rückwitterung $RW_{\text{run-off}}$ ($\mu\text{m/a}$) berechnet. Diese wurde mit der gravimetrisch ermittelten RW_{grav} verglichen.

Nach Abschluss der Exposition erfolgte eine Auswertung der Behandlungen im Vergleich zur unbehandelten Referenz der drei Marmorsorten.

7.3.4 Ergebnisse

Die kritische Mizellbildungskonzentration ergab sich nach Stalagmometer-Methode für **NP6** zu 0,3 g/l bzw. für **AQ7** zu 6 g/l (**Abb. 96**).

Die Adsorption der Tenside zeigt einen deutlichen Einfluss auf das ζ -Potential von Calcit. Die Adsorption von **AQ7** verändert das ζ -Potential von Calcit sogar im Vorzeichen (**Abb. 97**), wohingegen es nach der Adsorption von **NP6** leicht sinkt (**Abb. 98**). Da verschiedene Partikel eine unterschiedliche elektrophoretische Mobilität gezeigt haben, sind jeweils die Schwankungsbreiten wiedergegeben. Dieser Einfluss auf das ζ -Potential ist ein weiterer Beleg für die starke Wechselwirkung der ausgewählten Tenside mit der Calcitoberfläche.

Monolayerstrukturen des anionischen Tensids werden irreversibel auf der Calcitoberfläche chemisorbiert. FT-IR (ATR-)Messungen geben einen Hinweis darauf: Die polare Phosphatgruppe des Phosphorsäurepartialesters **NP6** ist zur Mineraloberfläche hin orientiert. Bei einer chemischen Bindung zur Calcitoberfläche sollte die P-O-Valenzschwingung (1111 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben werden (**Abb. 99**). Dies scheint auf eine neue chemische Bindung zwischen Calciumionen des Gitters und einem Sauerstoffatom in **NP6** zurückzuführen zu sein, welche die Elektronendichte der P-O-Bindung verringert. Die in ATR-Technik aufgezeichnete Verschiebung resultiert in einer der ν_3 -Schwingung des Phosphat-Anions in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ vergleichbaren Absorption (1084 cm^{-1} , 1026 cm^{-1}) [265]. Für die Adsorption von **AQ7** auf Calcit konnte kein analoges Ergebnis gefunden werden.

Das Benetzungsverhalten tensidmodifizierter Marmoroberflächen folgt der bekannten Konzentrationsabhängigkeit. Dies ist in **Abb. 100** illustriert. Dabei kommt es zunächst zur Adsorption einer fest gebundenen Monolayerschicht (**B**), die die Oberfläche hydrophobiert, was in einem erhöhten Randwinkel für die Benetzung mit H_2O zum Ausdruck kommt. Bei höherer Tensidkonzentration bilden sich weitere, schwächer in Sandwichform gebundene Schichtstrukturen (**C**). Die Tensidmoleküle ordnen sich dabei mit ihrer polaren Gruppe nach außen an, da sich die unpolaren Gruppen (tail-to-tail-Wechselwirkung) aneinander legen. Die Oberfläche gewinnt folglich ihren hydrophilen Charakter zurück. Diese tail-to-tail-Wechselwirkungen sind allerdings nicht von der Stärke einer chemischen Bindung und deshalb lassen sich die Multilayer-Strukturen durch sorgsames Spülen der Marmoroberflächen mit H_2O wieder zerstören (**D**).

In **Tabelle 21** und **Tabelle 22** sind die Ergebnisse der Randwinkelmessungen für NP6 bzw. AQ7 auf polierten Marmoroberflächen zusammengefasst. Ihre Konzentrationsabhängigkeit folgt genau der Theorie. Höhere Randwinkel können nach Spülen mit Wasser wieder hergestellt werden (**Abb. 100 D**). Dabei fällt auf, dass der hydrophobierende Effekt des anionischen Tensids **NP6** den des kationischen Tensids **AQ7** deutlich übersteigt.

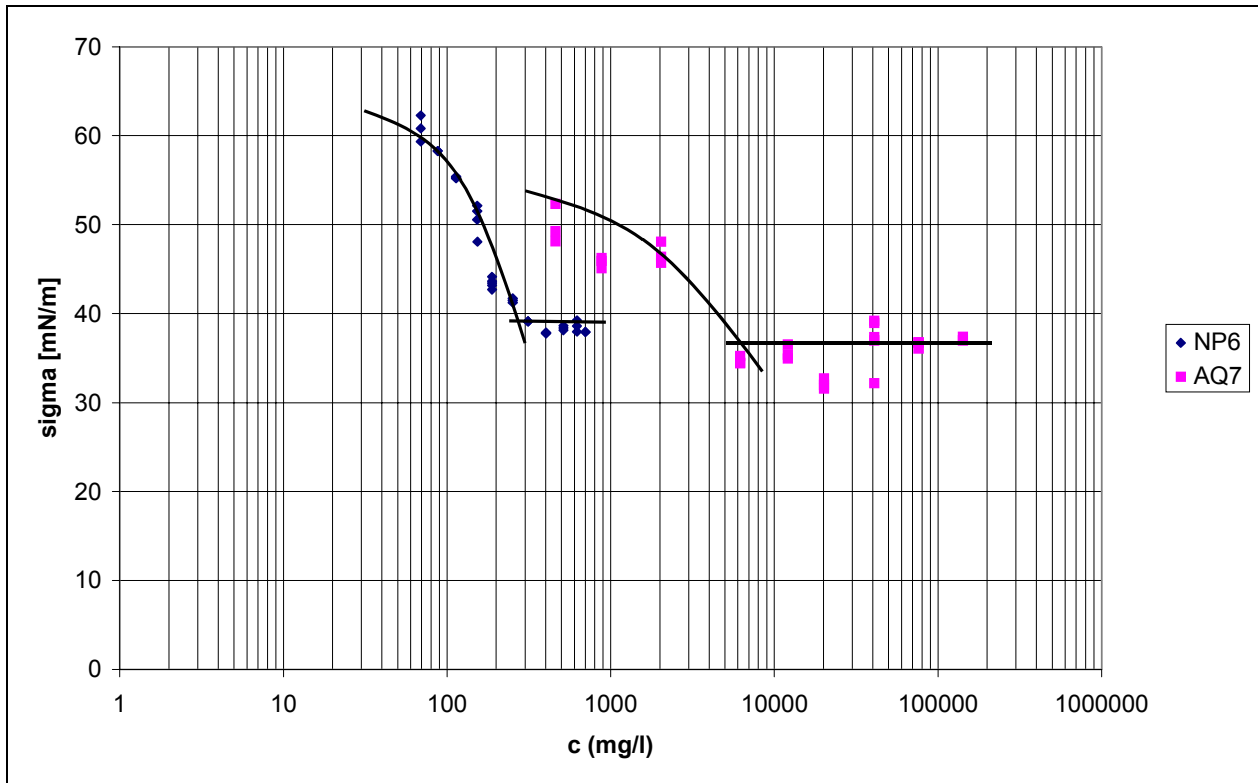


Abb. 96: CMC-Bestimmung nach der Tropfenmethode für **NP6** und **AQ7**

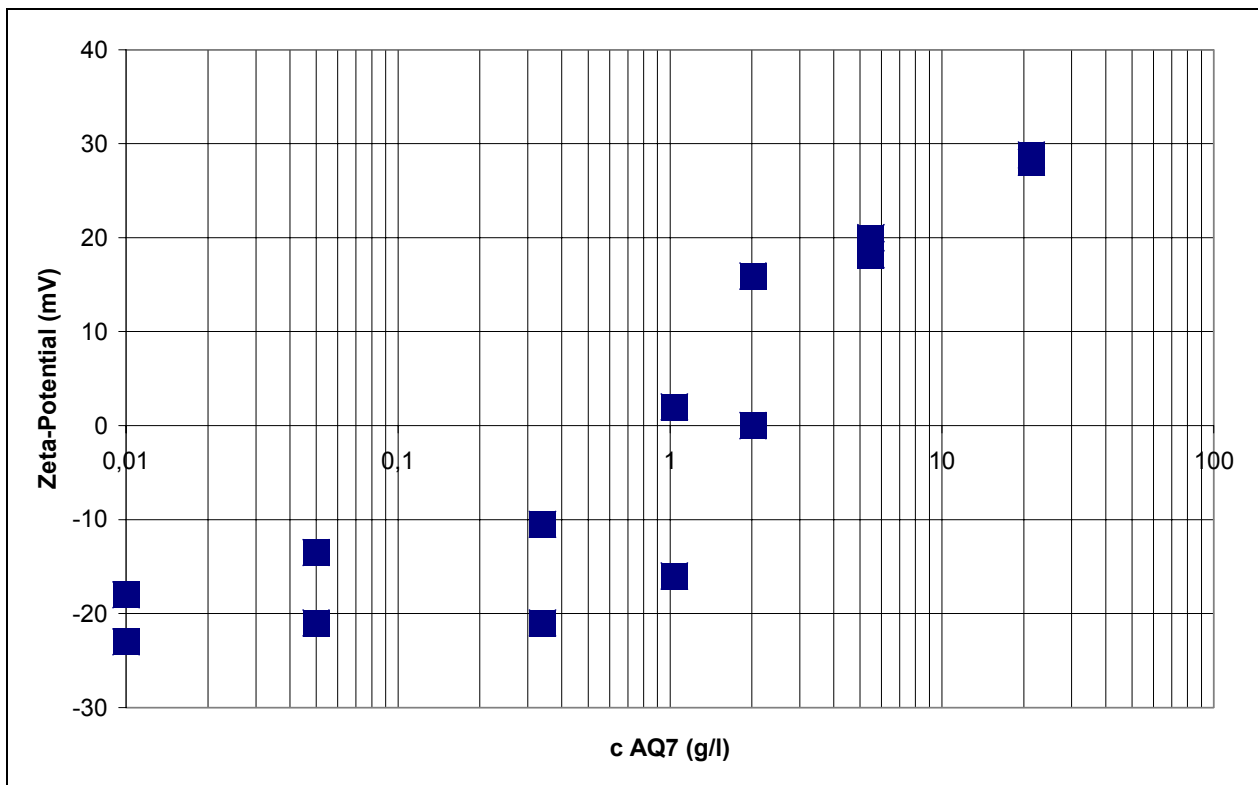


Abb. 97: ζ -Potential von Calcit als Funktion der *AQ7*-Konzentration (pH: 6,5)

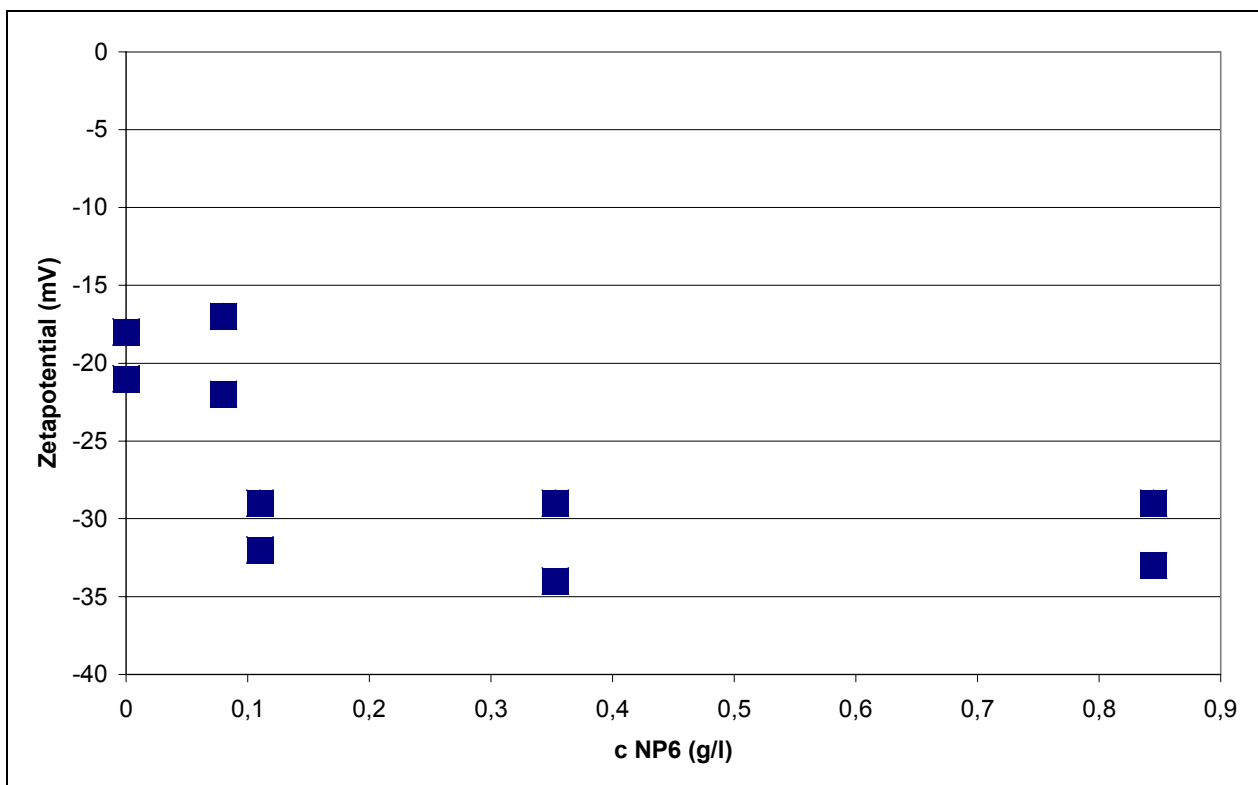


Abb. 98: ζ -Potential von Calcit als Funktion der *NP6*-Konzentration (pH: 6,5)

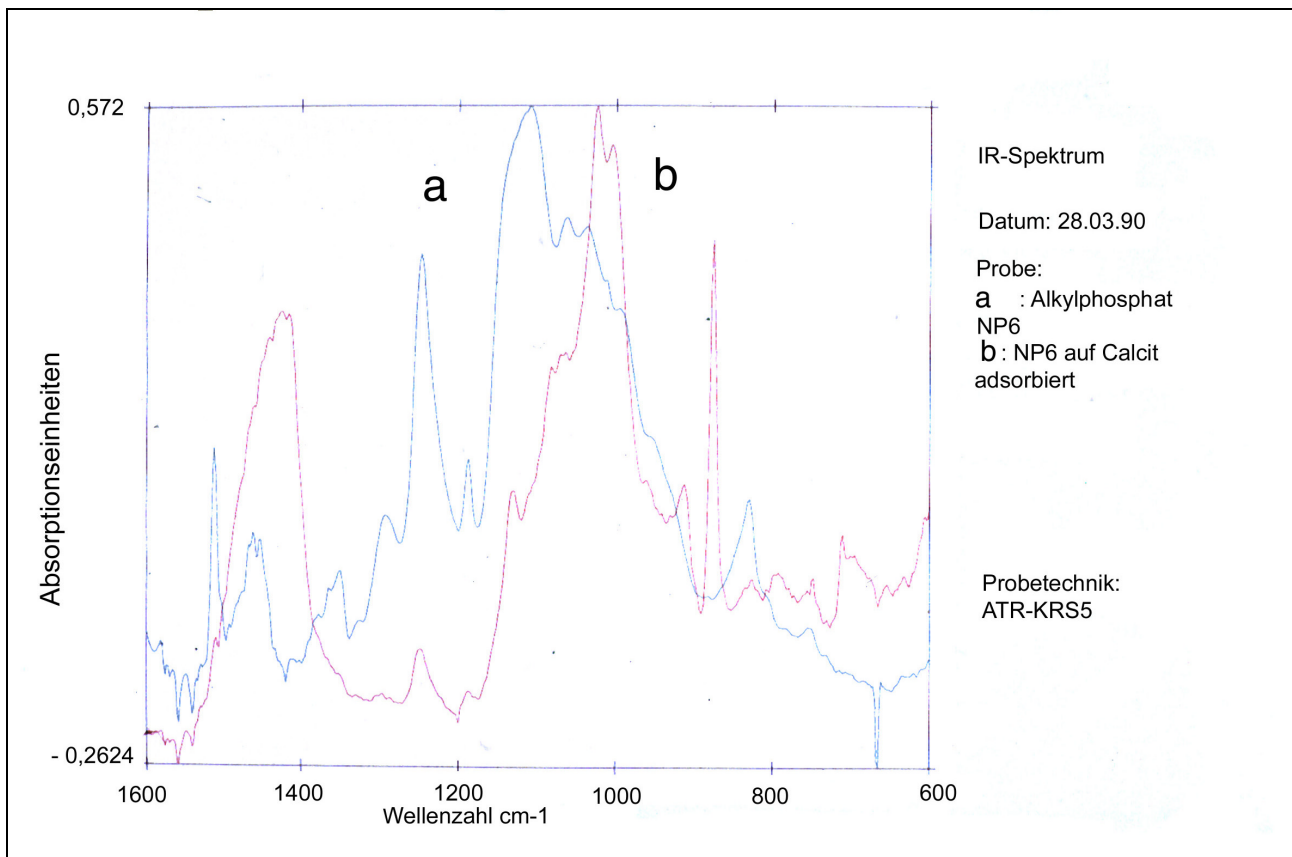


Abb. 99: FT-IR-(ATR-)Spektrum von **NP6**-Film auf KRS-5 (a) und Calcit-Dispersion nach Adsorption von **NP6** eingedampft auf KRS-5 (b)

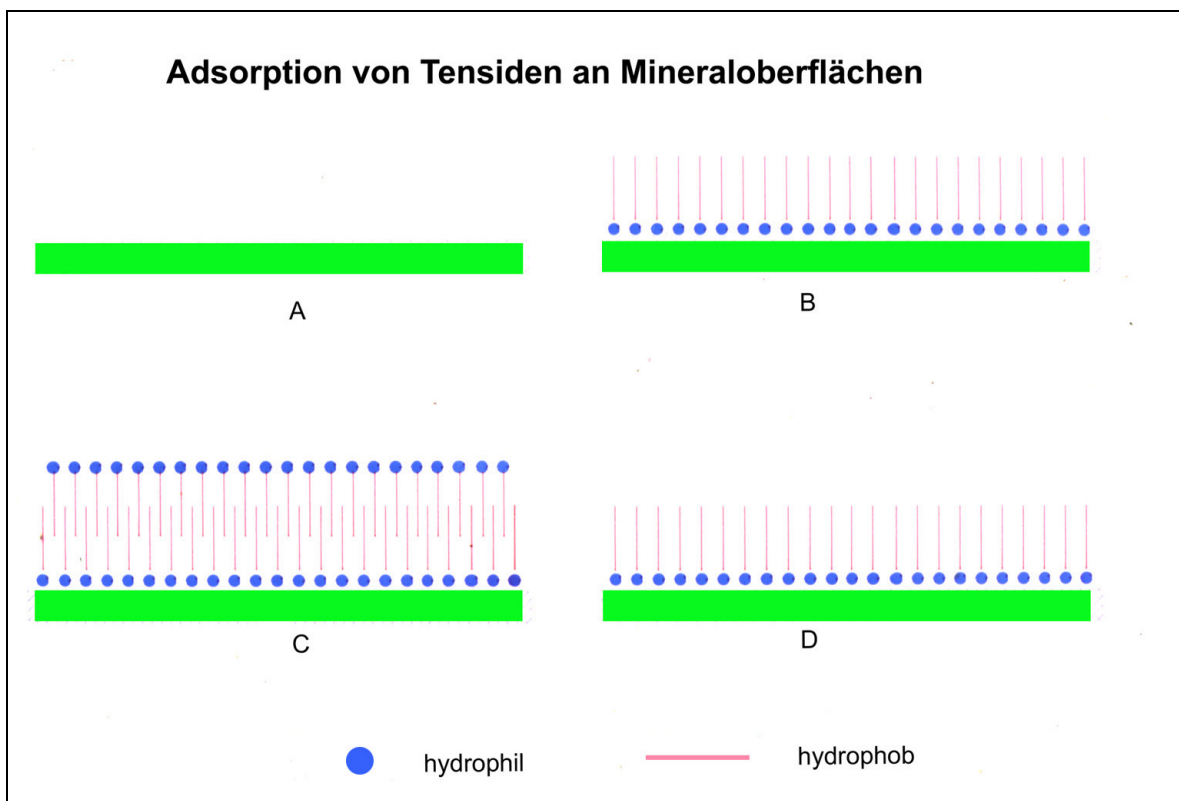


Abb. 100: Schema der Adsorption von Tensiden an Mineraloberflächen

	Referenz (A)	NP6 (B) 0,085 (g/l)	NP6 (B) 0,173 (g/l)	NP6 (C) 0,667 (g/l)	nach Abspülen mit H ₂ O (D)
n	10	10	10	10	10
Mittelwert	30,3	136,5	133,2	37,9	131,7
Median	34,0	136,4	135,8	31,3	129,6
Standardabw.	7,9	5,6	9,6	28,7	5,9

Tabelle 21: Randwinkel von H₂O auf mit **NP6** modifizierten polierten Marmoroberflächen

	Referenz	AQ7 6 (g/l)	nach Abspülen mit H ₂ O
n	10	10	10
Mittelwert	30,3	2,4	55,1
Median	34,0	1,4	55,2
Standardabw.	7,9	1,9	18,8

Tabelle 22: Randwinkel von H₂O auf mit **AQ7** modifizierten polierten Marmoroberflächen

Bei der Untersuchung der Auflösungskinetik im Labor unter leicht basischen Bedingungen zeigt sich, dass das anionische Tensid **NP6** schon in niedriger Konzentration von 1 ppm als Inhibitor die Auflösung um ca. 60% verringert. Bei höherer Konzentration (10 ppm) wird die Auflösung nahezu gestoppt (**Abb. 103**). Das kationische Tensid **AQ7** erweist sich im Vergleich als wirkungslos.

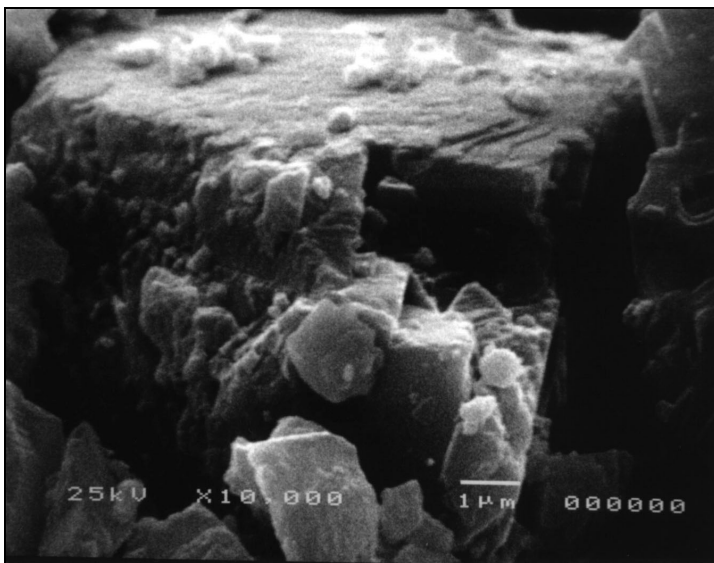


Abb. 101: REM-Aufnahme eines mit NP6 modifizierten Calcitkristalls nach Abschluss des Auflösungsversuchs bei pH 8,5 (Photo: M. Orkoulou)

Im Rasterelektronenmikroskop liegt bei dem mit **NP6** modifizierten Calcit nahezu die unveränderte Morphologie des Ausgangskristalls vor (**Abb. 101**), während der unbehandelte Calcit die für die oberflächenreaktionskontrollierte Auflösung typische Ausprägung von Kanten und Löchern zeigt (**Abb. 102**). Bei niedrigen pH-Werten (5,5) können beide Tenside eine Verringerung der Löslichkeit um 20-30% erreichen (**Abb. 103**), haben aber, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, nur eine sehr eingeschränkte Effektivität.

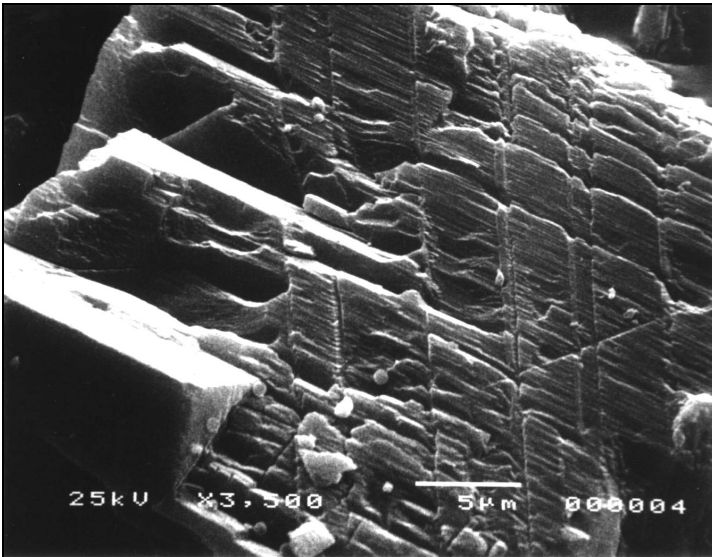


Abb. 102: REM Aufnahme eines unbehandelten Calcitkorns nach Abschluss des Auflösungsversuchs bei pH 8,5 ((Photo: M. Orkoulia))

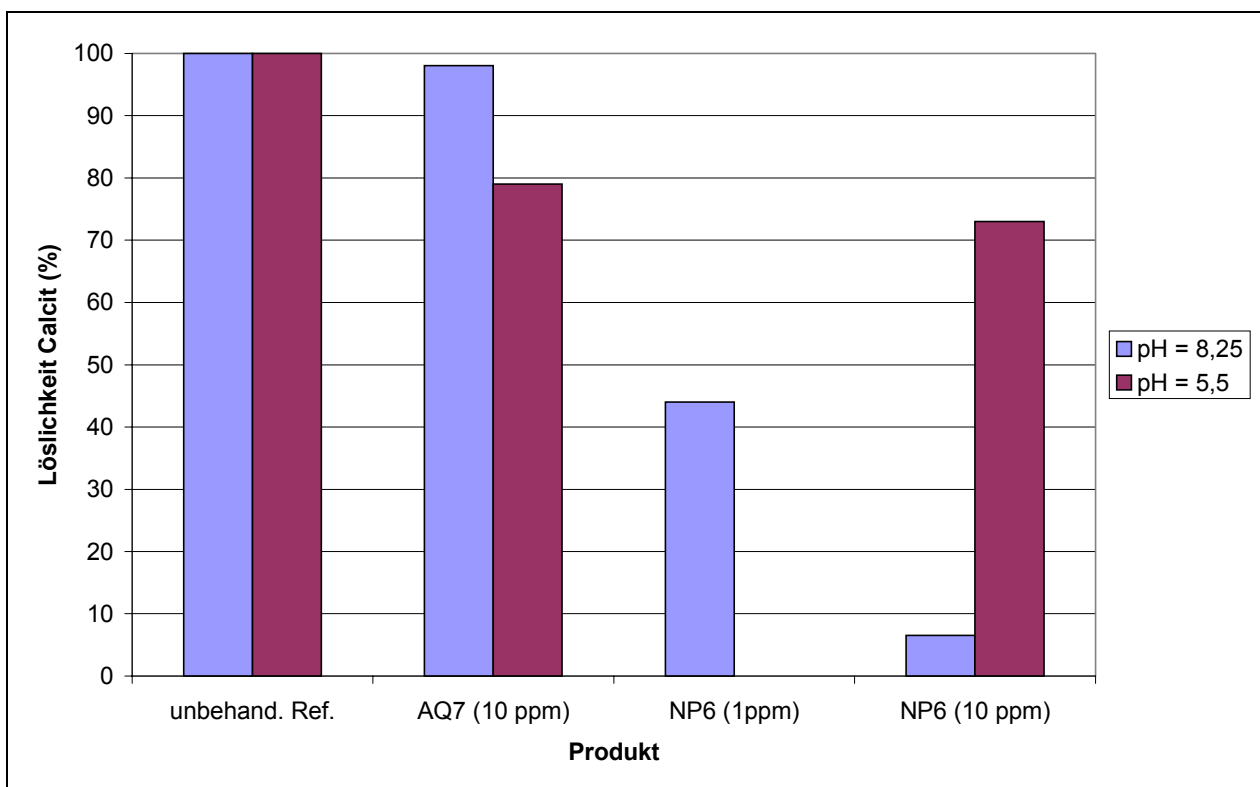


Abb. 103: Inhibitionseffekt von *AQ7* und *NP6* in verschiedener Konzentration und bei verschiedenen pH-Werten auf die Löslichkeit von Calcit bei konstanter Untersättigung (266).

In den Versuchen in der Schadgasbewitterungskammer erweist sich das anionische Tensid auch als Inhibitor der Sulfatierung (**Abb. 104**) unter SO_2 -Einwirkung bei gleichzeitiger Betauung. Im Vergleich zur unbehandelten Referenz wird die eintretende Vergipsung, wie auch von *EHDP* um 20-30% verringert.

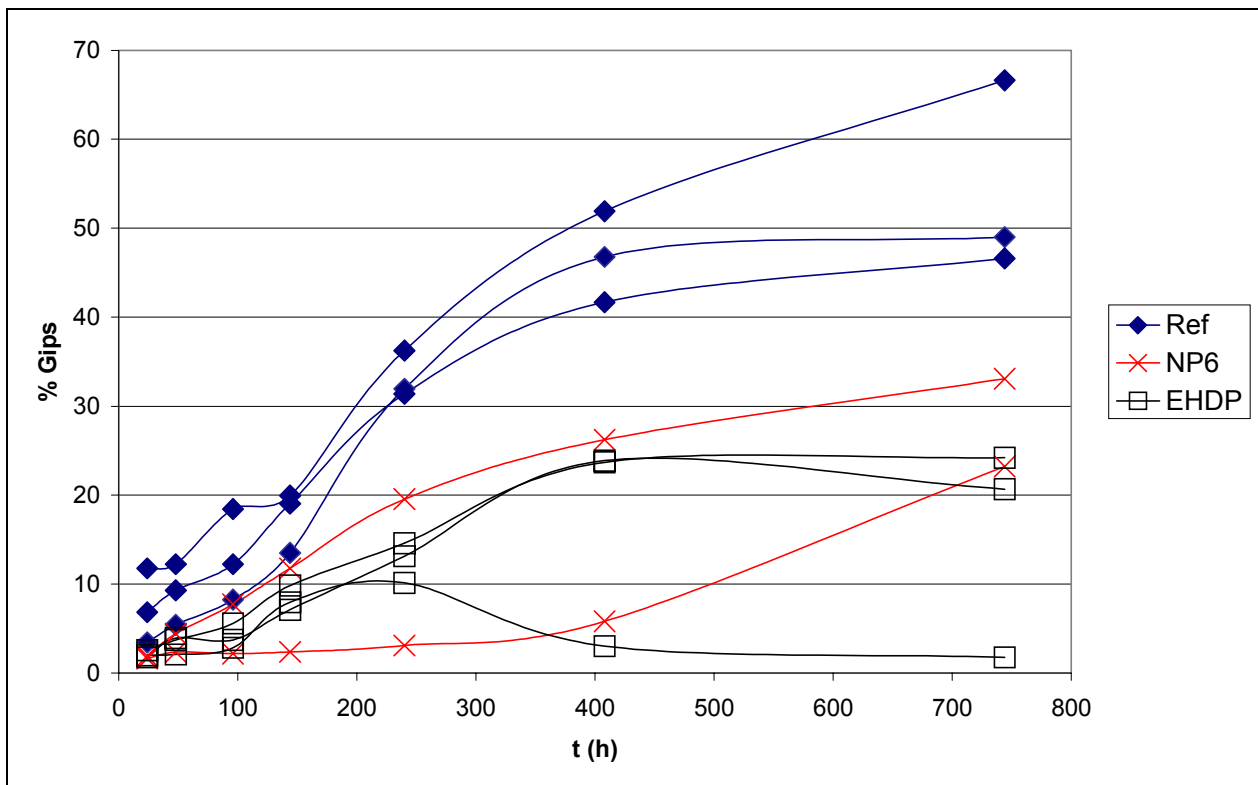


Abb. 104: Sulfatisierungsgeschwindigkeit in der Bewitterungskammer für pentelischen Marmor unbehandelt (*Ref*) sowie nach Adsorption von *NP6* bzw. *EHDP* für verschiedene Einzelproben [118].

Diese Beobachtungen konnten in der freien Exposition im HERMES-Projekt bestätigt werden. In **Abb. 105** bis **Abb. 107** ist RW_{grav} als Funktion der einzelnen Behandlung aufgetragen. *NP6* vermag die Rückwitterung von Marmor im Vergleich zur unbehandelten Referenz um ca. 10-20% zu reduzieren. Die Infektion mit Mikroorganismen, die Behandlung mit Bioziden sowie die Adsorption des kationischen Tensids zeigen vergleichsweise keinen Einfluss auf die Löslichkeit. Die gravimetrischen Daten belegen eine ähnliche Wirksamkeit für *EHDP*. Auffallend ist, dass die Inhibition durch *NP6* die durch das kommerzielle Hydrophobierungsmittel (*HY*, *BH*) bewirkte Reduktion der Rückwitterung für Carrara Marmor (**Abb. 105**) und Ekeberg Marmor (**Abb. 107**) übersteigt.

Auch die aufgrund der run-off-Daten errechnete $RW_{run-off}$ belegt dass die Adsorption von *NP6* in München und Stockholm die Auflösung von Calcit um ca. 10% verringert (**Abb. 108**). In München übersteigt das Tensid in seiner Wirksamkeit wiederum die des kommerziellen Hydrophobierungsmittels. Bei der Berechnung von $RW_{run-off}$ wurde auf den Mittelwert aus nahezu zwei Jahren zurückgegriffen. Die Wirksamkeit der Tensidadsorption fällt allerdings als Funktion der Zeit. In **Abb. 109** bis **Abb. 111** ist die Auflösungskinetik des Calcits in g/mm² bezogen auf mm Niederschlag für Pentelischen, Carrara und Ekeberg Marmor angegeben. Deutlich zeigt sich beim Carrara Marmor (**Abb. 110**), dass die Wirksamkeit tendenziell über den Messzeitraum langsam abnimmt. Der 1 mm Niederschlag, der am Anfang des Versuch nur 0,01 g/m² Calcit lösen kann, reicht am Ende nach fast zwei Jahren aus um ca. 0,03 g/m² Calcit in Lösung zu bringen. Wiederum auffallend ist, dass die Wirksamkeit des kommerziellen Hydrophobierungsmittel keinesfalls dauerhafter ist.

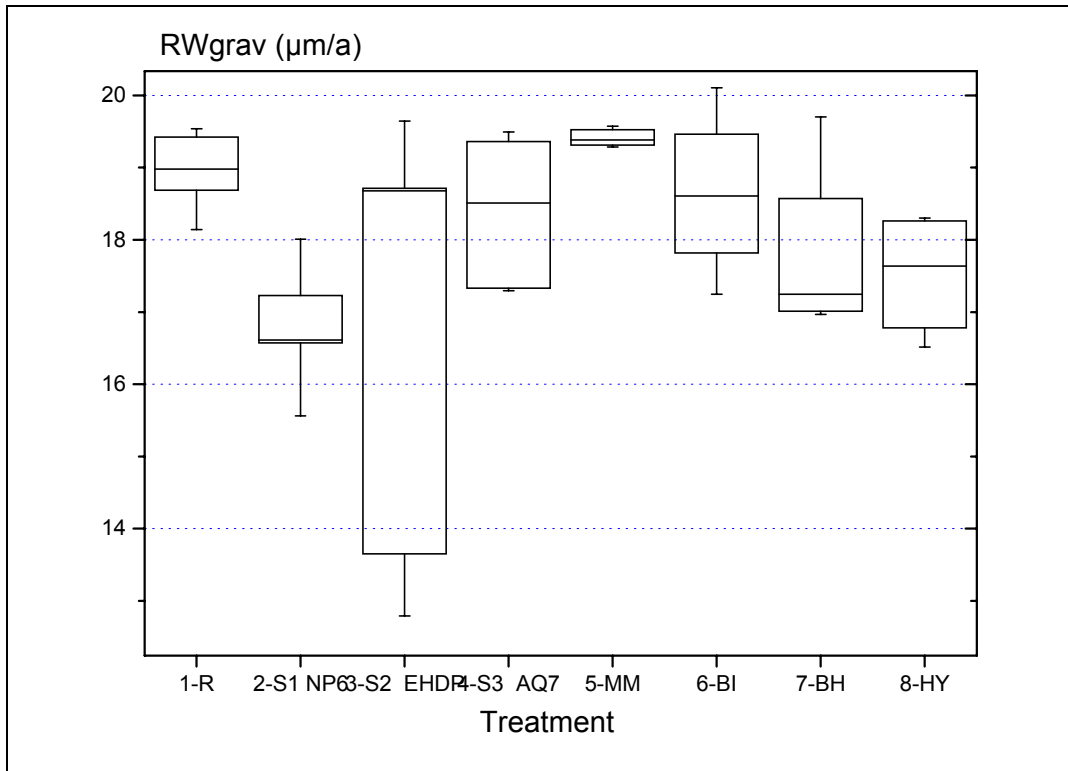


Abb. 105: Rückwitterung RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$) an den Standorten München (5) und Paris (10) für die Prüfkörper aus Carrara Marmor

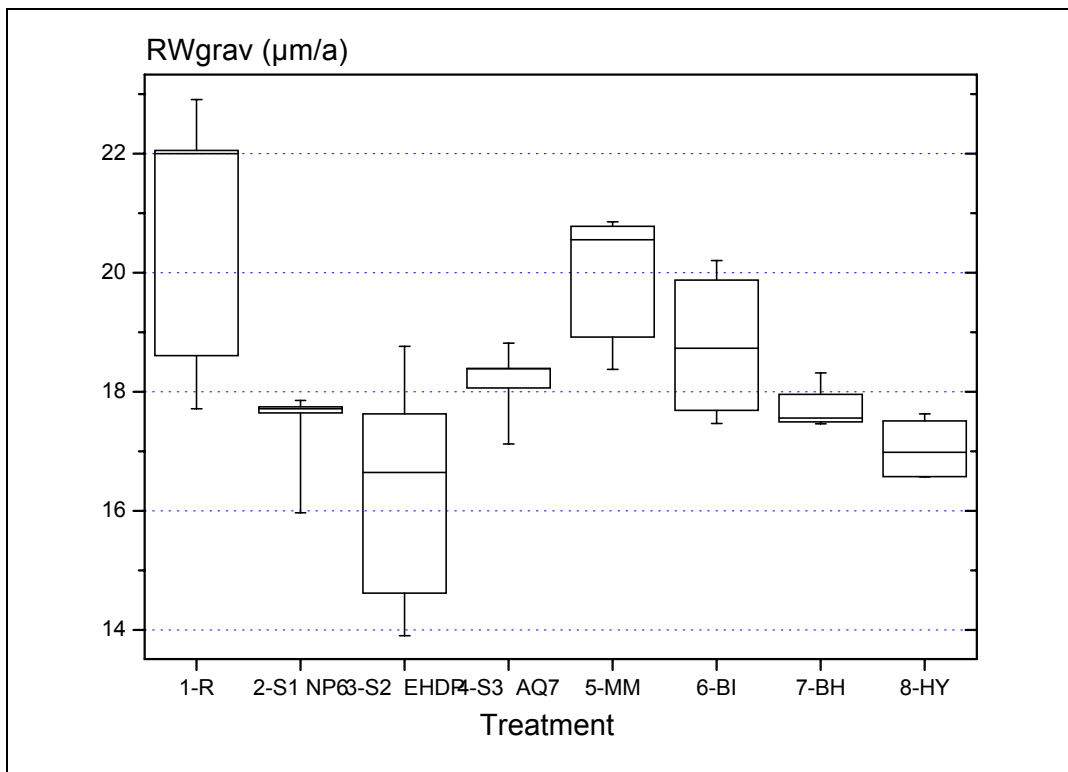


Abb. 106: Rückwitterung RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$) an den Standorten München (5) und Paris (10) für die Prüfkörper aus Pentelischem Marmor

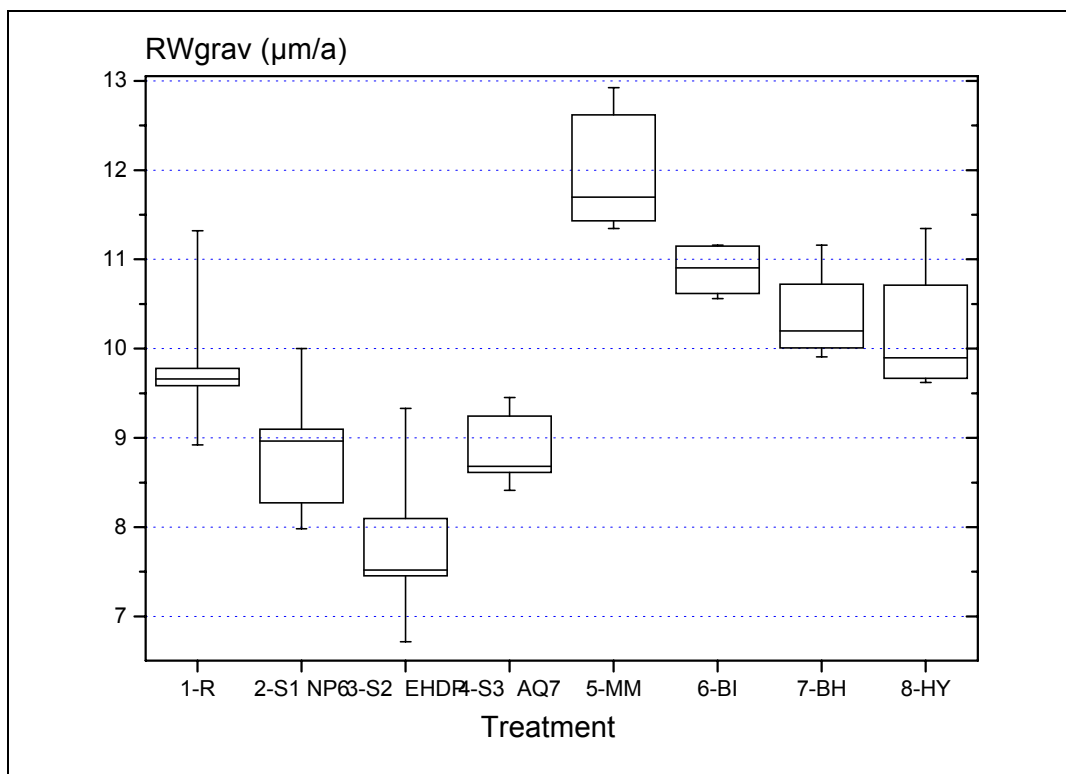


Abb. 107: Rückwitterung RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$) an den Standorten München (5) und Paris (10) für die Prüfkörper aus Ekeberg Marmor

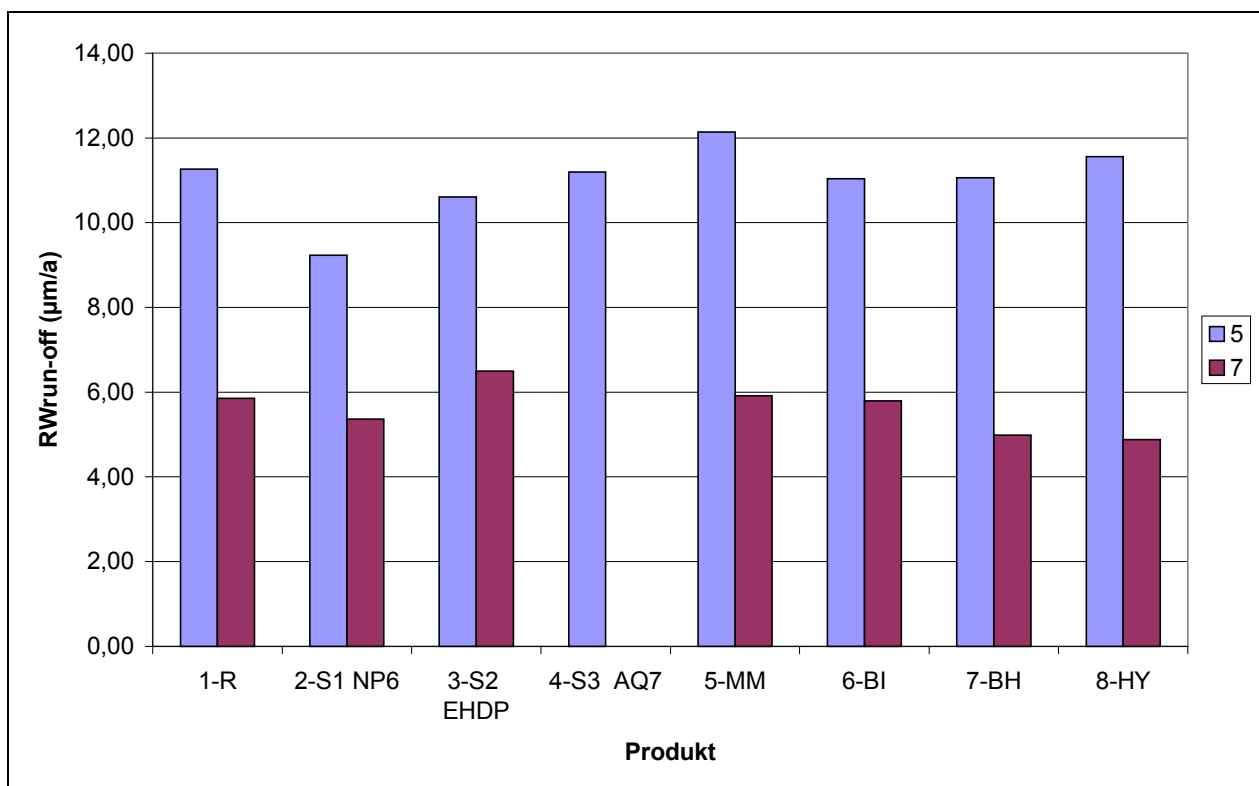


Abb. 108: Rückwitterung $RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$) bestimmt aus den Ca-Gehalten des Ablaufwassers für die behandelten Proben von Carrara Marmor für die Standorte München (5) und Stockholm (7)

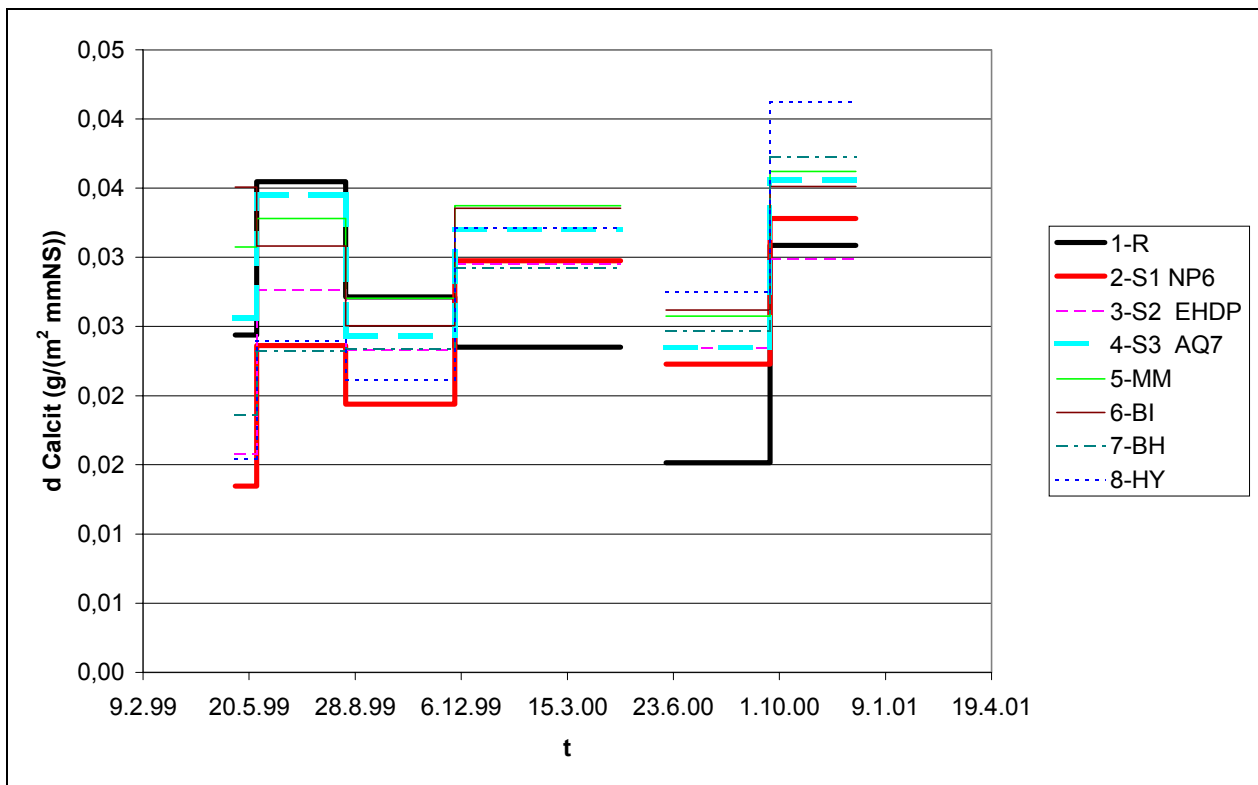


Abb. 109: Auflösungskinetik d Calcit ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{mmNS})$) von Pentelischem Marmor am Standort München als Funktion der Behandlung und der Expositionsdauer

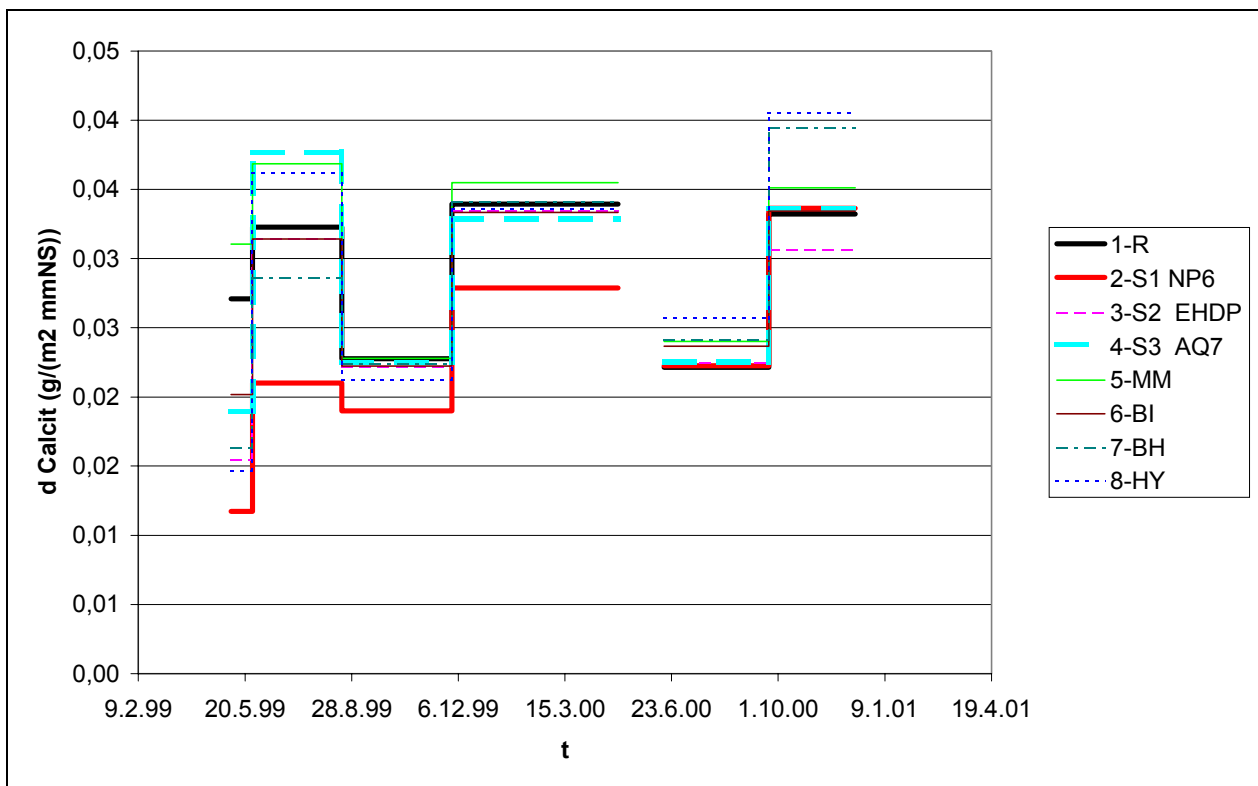


Abb. 110: Auflösungskinetik d Calcit ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{mmNS})$) von Carrara Marmor am Standort München als Funktion der Behandlung und der Expositionsdauer

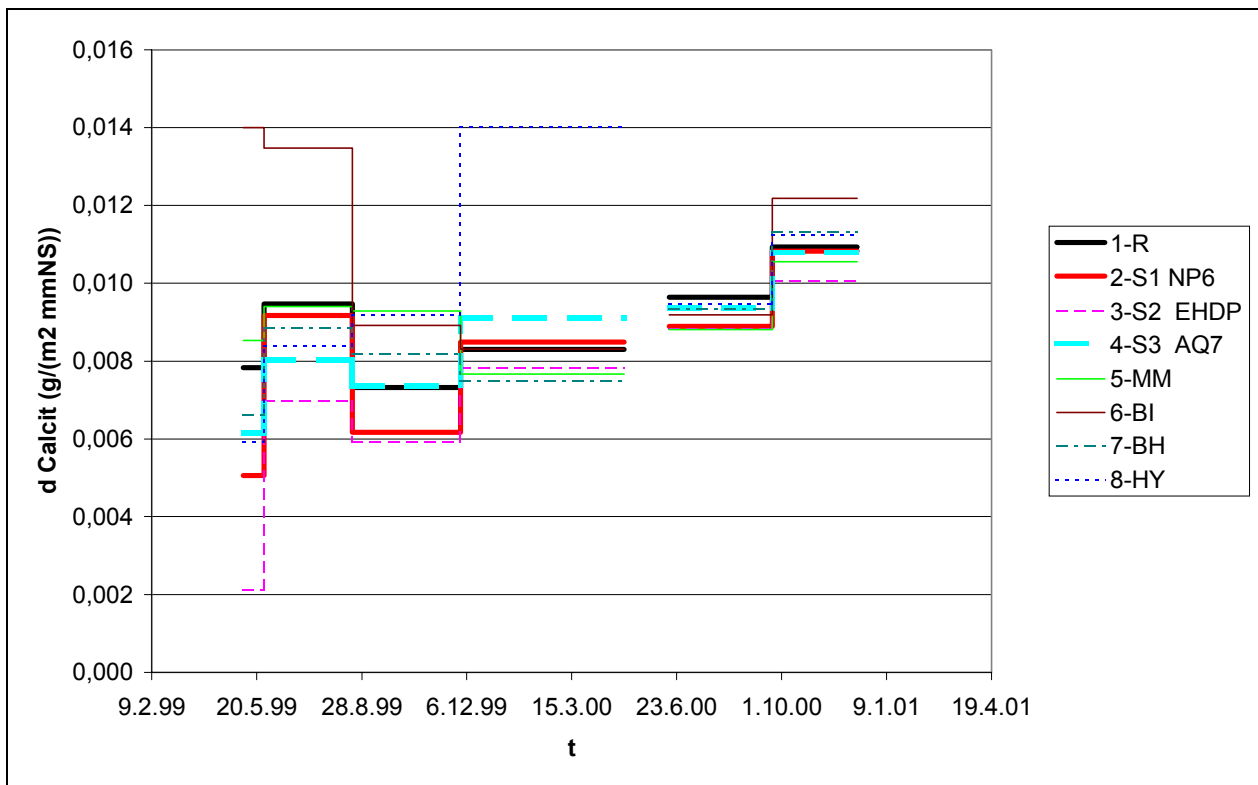


Abb. 111: Auflösungskinetik d Calcit ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{mmNS})$) von Ekeberg Marmor am Standort München als Funktion der Behandlung und der Expositionsdauer

7.4 Sol/Gel-Prozeß siliziumorganischer Konservierungsmittel

7.4.1 Grundlagen

Seit mehr als 30 Jahren werden Kieselsäureester (KSE) in Deutschland zur Steinfestigung verwendet. Insbesondere mit der Einführung ein-komponentiger, einfach anzuwendender Produkte fanden diese rasche Verbreitung, lösten sie doch umstrittene Verfahren wie Fluatieren und Wasserglasanwendungen ab. Die Anwendung wurde aber häufig ohne ausreichende Untersuchung des Vorzustandes der Objekte vollzogen. An eine systematische Erfassung oder gar eine Nachkontrolle der Behandlungen war zu diesem Zeitpunkt nicht zu denken, wenn auch einzelne Institutionen bemüht waren, der raschen Entwicklung der Konservierungswissenschaft zu folgen. So gibt RIEDERER Anfang der siebziger Jahre einen Überblick über bisherige Steinkonservierungen in Bayern [198,267], unter anderem mit ersten Erfahrungen zu säurekatalysierten KSE-Produkten.

Allmählich setzte sich während der 70er Jahre das Bewusstsein durch, eine Festigung durch Laborversuche (Eindringtiefe, Mittelverbrauch) vorzubereiten und später noch Auswirkungen der Festigung im Gestein durch Anlage von Musterflächen zu kontrollieren. Schrittmachend waren in Deutschland v.a. die Arbeiten an der Alten Pinakothek in München, die erstmals die Bedeutung von Musterflächen am Objekt im Vorfeld der eigentlichen Maßnahme herausstellten [268, 269, 270]. Kurz zuvor wurden auch in Frankreich Musterapplikationen unter naturwissenschaftlicher Begleitung durchgeführt [271]. Gesteinsphysikalische und chemische Aspekte der Steinkonservierung wurden allmählich durch Laboruntersuchungen aufgeklärt und erstmals von SNETHLAGE zusammenhängend dargestellt [272].

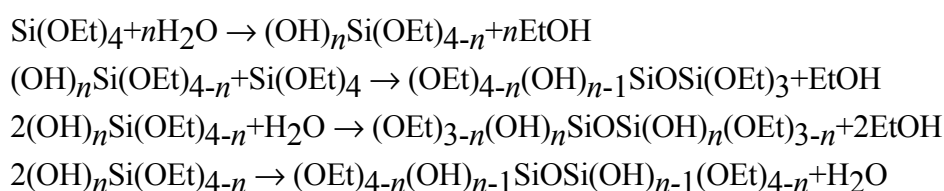
In den letzten Jahrzehnten hat die Verwendung von Alkylalkoxysilanen und Kieselsäureester für die Marmorkonservierung immer mehr an Akzeptanz gewonnen [273] (s. 7.1.2).

Unter den Alkylalkoxysilanen hat sich insbesondere Methyltrimethoxysilan (**MTMOS**) in der Konservierung von Kalkstein und Marmor durchgesetzt (s. die spätgotischen Marmorskulpturen der Porta della Carta in Venedig (Nr. 8,9,10,11 in 7.2.4). Langfristige Felduntersuchungen [222] wurden durch ausführliche Untersuchungen der Kondensationskinetik bei verschiedenen Umgebungsfeuchten [274] ergänzt. Weil **MTMOS** grundlegender Bestandteil des sog. "Bologna Cocktails" ist, wurde sein Aushärtungsverhalten auch in Mischungen mit anderen Konservierungsmitteln untersucht [275]. Auch der Einfluss von Mineralien auf die Aushärtung war Gegenstand grundlegender Arbeiten [276]. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Kondensationsreaktionen in Anwesenheit von Calcit dramatisch verzögert werden, während die Anwesenheit von Quarz keinen Einfluss hat.

In der chemischen Stabilität der Silizium-Sauerstoffbindung und der Vielzahl der Möglichkeiten, die Schutzmittelapplikation auf die Besonderheiten des jeweiligen Steines anzupassen, liegen die Gründe für die breite Akzeptanz die der KSE mittlerweile in der praktischen Denkmalpflege gewonnen hat. Die Reaktionsmechanismen der Aushärtungsreaktion und ihr Einfluss auf die Dauerhaftigkeit der Festigung sind dagegen noch nicht im Detail erforscht.

Die Kondensation und Alterungsprozesse von Tetraethoxysilan (**TEOS**) und darauf basierender Festigungsmittel wie Wacker OH wurden mit thermoanalytischen und mechanischen Meßmethoden [277], sowie mit Hilfe der mit Massenspektroskopie gekoppelten Gaschromatographie (GC/MS) [278] untersucht.

Der Sol-Gel-Prozess während der Aushärtung kann als hydrolytische Polykondensation bezeichnet werden, bei der in einem frühen Stadium folgende Reaktionen ablaufen [279]:



Saure oder basische Katalysatoren, die Temperatur und Feuchte der Umgebung haben einen bedeutenden Einfluss auf diese Reaktionen. In saurer Lösung oder bei geringen Wasserkonzentrationen entsteht ein schwach vernetztes Reaktionsprodukt mit längeren Siloxanketten. Im Gegensatz dazu werden unter basischen Reaktionsbedingungen stärker vernetzte Polymere favorisiert [280].

Im Vergleich zu kolloidalen Gelen haben Polymergele höhere Oberflächenhydroxylgehalte und enthalten keine größeren Regionen an durchkondensiertem amorphem SiO_2 [281]. Dies ist auf eine ausgesprochene Tendenz zurückzuführen, zyklische Produkte am Anfang der Reaktion zu bilden [278]. Deshalb können in dem während der Gelbildung entstehenden Netzwerk "eingefrorene" Silanolgruppen und Alkoxygruppen entdeckt werden [282]. Die Konzentration von Alkoxygruppen im Gel beruht auf der Rückveresterung, der Rückreaktion der Hydrolyse, welche in saurem Milieu eine wichtige Rolle spielt [280]. Unreagierte Methoxygruppen konnten mit Hilfe der IR-Spektroskopie nach der Polykondensation von **MTMOS** mit steigender Intensität unter trockenen Umgebungsbedingungen gefunden werden [274].

Die Entwässerung und die damit verbundene Schrumpfung des Gels scheinen die Dauerhaftigkeit von auf **TEOS** basierenden Schutzmittelapplikationen zu limitieren, obwohl ein solcher Effekt weder im Labor noch in-situ nachgestellt werden konnte [277].

In diesem Zusammenhang wurde auch die Verwendung von Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, kritisch besprochen. Obwohl sie die Reaktionskinetik beschleunigen, scheinen sie an der Bildung eines sehr spröden Gels mitzuwirken [278].

Das Ausmaß der Vernetzung ("cross linking"), das unter sauren Bedingungen niedriger ist, scheint für Dauerhaftigkeit und Reversibilität der Konservierungsbehandlungen eine wichtige Rolle zu spielen: In Gegensatz zu reinem **MTMOS**, das zuweilen nach seiner Aushärtung nur schwierig wieder in Lösung zu bringen ist [222], zeigte sich DRI FILM (DF 104), ein vorpolymerisiertes **MTMOS** (General Electric), als ein originärer Bestandteil des "Bologna Cocktails" [227] noch Jahre nach der Behandlung als in Lösungsmitteln löslich und entfernbar [283]

7.4.2 Experimentelles

Die ATR-("Attenuated Total Reflection")-Technik erlaubt die kontinuierliche Verfolgung der Aushärtung von Alkoxysilanen mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie. Daneben wurden die Untersuchungen von DANEHEY, WHEELER und SU [276] zur Polykondensation von **MTMOS** in der Anwesenheit von Mineralien wieder aufgenommen und auf oberflächlich durch Tensidadsorption modifizierten Calcit ausgedehnt, nachdem Untersuchungen den Einfluss auf die Verlangsamung der Auflösungskinetik gezeigt haben [284] (vgl. 7.3).

Zur Untersuchung der Polykondensation von **TEOS** wurde ein dünner Film von Wacker OH auf einem KRS-5 Kristall ausgebreitet und unter Laborbedingungen (20°C, 50-60% r.F.) während 71 Tagen aufbewahrt. FT-IR-Spektren des Films wurden in bestimmten Abständen in ATR-Technik an einem IFS 48 (BRUKER) aufgenommen. Veränderungen der relativen Intensität von Absorptionspeaks wurden aufgezeichnet. Zusätzlich wurde das ausgehärtete Kieselgel nach der Alterung getrocknet und einer thermischen Behandlung unterzogen. Proben wurden bei 20, 220, 640, 800 und 1025 °C genommen und in KBr-Technik spektroskopiert. Auch dieser Gel-Glas Übergang ist ein hydrolytischer Polykondensationsprozess. [285].

Für die Untersuchung der Aushärtungskinetik von **MTMOS** wurde eine 2:1:2 molare Mischung von H₂O:**MTMOS**:MeOH in Anlehnung an [276] hergestellt. Die Lösung wurde geteilt und in 5 getrennte Behälter gegeben. Vier 2:1:2 Mischungen wurden mit 20% (Gewicht/Volumen) Mineralien versetzt: Gemahlender Quarz (**Qu**), gemahlener Calcit (**Ca**) sowie mit **AQ7** und **NP6** modifizierter Calcit (**CaAQ7** und **CaNP6**). **CaAQ7** und **CaNP6** wurden durch Rühren von 10 g Calcit in 150 ml einer 0,17% Tensidlösung hergestellt. Nach 48h wurden die Mineralien abgefiltert, abgespült mit Wasser und bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die 2:1:2 **MTMOS**-Lösung ohne Mineralienzusatz wurde als Referenzlösung verwendet.

Die FT-IR Spektren wurden ebenfalls an einem BRUKER IFS 48 Spektrometer aufgezeichnet. In bestimmten Intervallen wurden der Reaktionslösung Mikrotropfen entnommen, mineralische Schwebstoffe abfiltriert und zwischen zwei NaCl-Fenstern unter dem FT-IR Mikroskop mit 2 cm⁻¹ Auflösung und 200 scans spektroskopiert.

Die ²⁹Si-NMR-Messungen wurden an der Universität Bayreuth von Prof.Dr.B. WRACKMEYER an einem BRUKER AC 300 in Analogie zu [276] durchgeführt [286].

7.4.3 Hydrolyse und Polykondensation von **TEOS**

Die Hydrolyse des **TEOS** beginnt bei einer Umgebungsfeuchte von ca. 60% sofort: **Abb. 113** zeigt, dass der Silanol und Wassergehalt sein Maximum bereits nach ca. 10 Tagen erreicht, dann nahezu konstant bleibt und zum Ende des Messzeitraums nach 70 Tagen hin leicht abfällt. Nach einem

Monat ist die für die Silizium-Ethoxy-Bindung charakteristische Schwingung bei 1167 cm^{-1} zu einer Schulter geschrumpft (**Abb. 115**). Die Anwesenheit unreaktierter Ethoxygruppen in der Gelmatrix ist wahrscheinlich, aber aufgrund einer zunehmenden Überlagerung des Banden mit einer wachsenden Si-O-Si-Brückenabsorption nicht infrarotspektrometrisch nachzuweisen.

Die Siloxangruppe ist, ähnlich wie die Ethergruppe, durch eine antisymmetrische und symmetrische Schwingung charakterisiert, die das IR-Spektrum dominiert. Absorptionsschwingungen, die von Bindungen herrühren, an denen Silizium-Atome beteiligt sind, sind ca. fünfmal stärker als die entsprechenden Kohlenstoffbindungen. Schwingungen der Alkoxy bzw. Silanolgruppe sind diejenigen, die während des Sol-Gel-Prozesses den stärksten Veränderungen unterliegen. Leider wird die Interpretation oft durch die Überlagerung verschiedener Absorptionsbanden erschwert. Die Zuordnung der FT-IR-Absorptionspeaks zu organischen und anorganischen Siliziumverbindungen ist im Anhang wiedergegeben (**Tabelle 32**). Die Tabelle berücksichtigt auch Mehrfachinterpretationen.

In **Abb. 112** sind die FT-IR-Spektren von frischem Wacker OH (a) und dem ausgehärteten Kieselgel (b) einander gegenüber gestellt.

Das Spektrum von frischem Wacker OH ist durch die folgenden Peaks charakterisiert: 2975 cm^{-1} (ν_{as} (CH)), 2929 cm^{-1} (ν_{s} (CH)), 1720 cm^{-1} (ν (CO) vom Lösungsmittel Methylethylketon), 1460 cm^{-1} (δ (CH₂)), 1392 cm^{-1} (δ_{s} (CH₃)), 1167 cm^{-1} (ρ (CH₃)), 1064 cm^{-1} ν_{as} (SiOC) Doppelpeak), 964 cm^{-1} (ν_{s} (SiOCC)) 793 cm^{-1} (ν_{s} (SiOC)), 455 cm^{-1} (δ (SiOC)).

Der Peak bei 964 cm^{-1} , theoretisch auch einer Silanolschwingung (ν oder δ SiOH) zuzuordnen, und damit ein Hinweis auf eine begonnene Hydrolysereaktion des **TEOS**, ist im Spektrum des reinen Wacker OH, da er zum einen im Tetramethoxysilan (**TMOS**) Spektrum nicht auftritt und zum anderen eine für die Silanolschwingung zu hohe Intensität besitzt, vermutlich einer Schwingung zuzuschreiben, an der die Kette SiOCC beteiligt ist.

Nach Ablauf der Polykondensation zeigt das FT-IR-Spektrum die Silanol/Wasser-Charakteristik mit den typischen Peaks bei 3382 cm^{-1} (ν (OH)), 1641 cm^{-1} (δ (OH)) und 947 cm^{-1} (ν bzw. δ (SiOH)). Daneben können noch die Absorptionspeaks bei 1070 cm^{-1} (ν_{as} (SiOSi)), 802 cm^{-1} (ν_{s} (SiOSi)) und 445 cm^{-1} (δ (SiOSi)) typischen Siloxan-Schwingungen zugeordnet werden.

Zu Beginn verdampft das Lösungsmittel Methylethylketon (MEK), charakterisiert durch die Carbonylschwingung bei 1720 cm^{-1} , sehr schnell. Die katalysierte Hydrolyse des TEOS beginnt unmittelbar. **Abb. 113** zeigt anhand des zeitlichen Verlaufs der relativen Intensität der ν (OH)-Schwingung assoziierter SiOH-Gruppen und adsorbierten molekularen H₂O ($3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$), dass Silanol- und Wassergehalt ein Maximum innerhalb der ersten zehn Tage nach Beginn der Aushärtung erreichen, dann über den gesamten Zeitraum ziemlich konstant bleiben und zum Ende hin leicht zurückgehen.

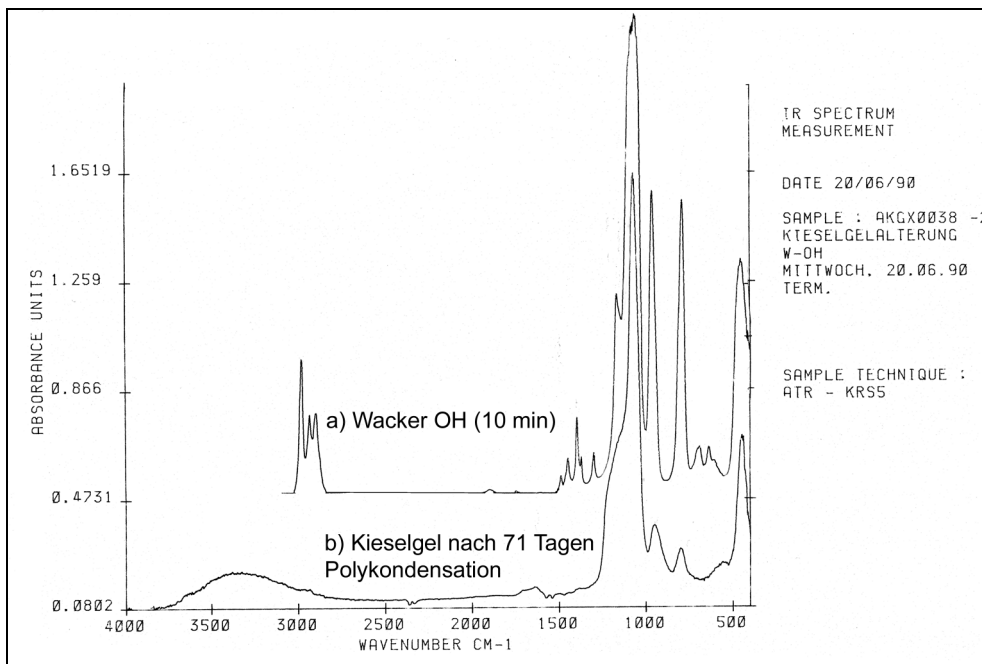


Abb. 112: FT-IR-Spektrum von frischem Wacker OH 10 min nach Beginn der Hydrolyse (a), und ausgehärtetem Kieselgel nach 71 Tagen (b)

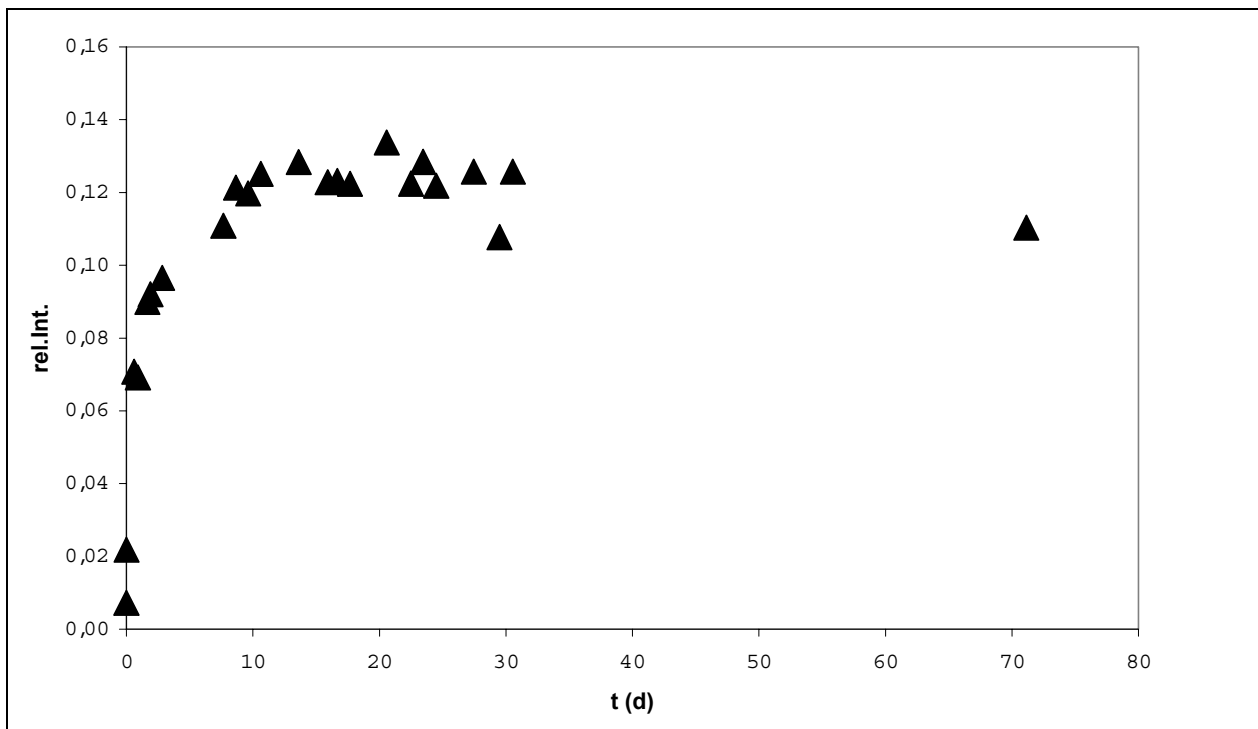


Abb. 113: Relative Intensität der ν (OH)-Schwingung assoziierter SiOH-Gruppen und adsorbierten molekularen H_2O ($3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$)

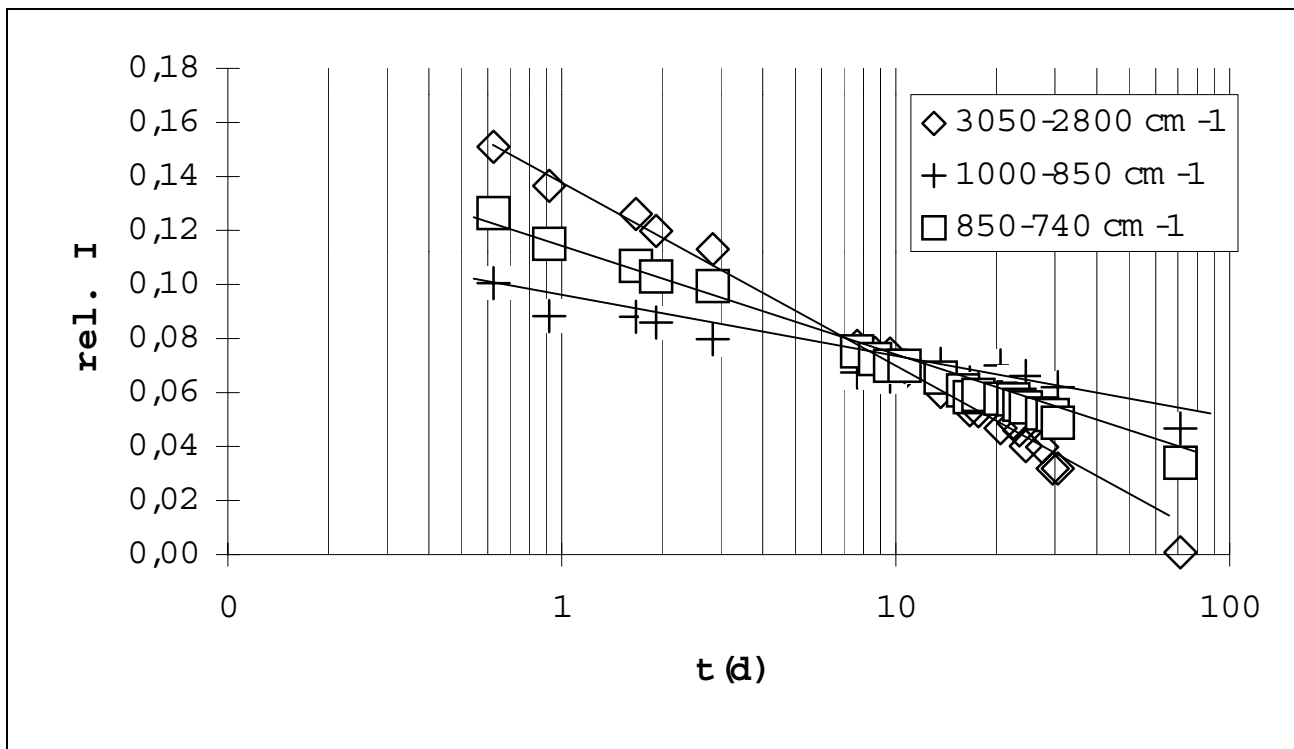


Abb. 114: Veränderungen der relativen Intensität der Alkylschwingung ν_{as} (CH) und ν_s (CH) ($3050-2800\text{ cm}^{-1}$), der Silanol Beugeschwingung δ SiOH ($1000-850\text{ cm}^{-1}$) sowie ν_s (SiOC) - überlagert durch ν_s (SiOSi) - ($850-740\text{ cm}^{-1}$) während der **TEOS**-Polykondensation

Während der Reaktion geht die Intensität der Alkylschwingungen ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) stetig zurück (**Abb. 114**). Langsamer gehen die Silanol-Beugeschwingung δ SiOH ($1000-850\text{ cm}^{-1}$) sowie die ν_s (SiOC)-Schwingung (überlagert durch ν_s (SiOSi)) bei $850-740\text{ cm}^{-1}$ während der fortschreitenden Polykondensation in ihrer Intensität zurück. Analog steigen die Intensitäten der Peaks bei 465 cm^{-1} (δ (SiOSi)) und 576 cm^{-1} in der Konsequenz eines fortschreitenden Aufbaus des SiOSi-Netzwerks.

Nach einem Monat ist die Methylschwingung bei 1167 cm^{-1} zu einer Schulter reduziert. Die Anwesenheit noch unreaktierter Ethoxygruppen im Kieselgel ist zwar wahrscheinlich, aber im IR-Spektrum kaum nachzuweisen, da es zu einem Anwachsen der SiOSi-Brücken-Schwingung bei 1160 cm^{-1} kommt und sich die beiden Schwingungen überlagern. Die Entwicklung dieser Absorption sowie auch die der Silanolschwingung bei 947 cm^{-1} wurde während des ersten Monats kontinuierlich verfolgt und ist in **Abb. 115** wiedergegeben.

Es fällt auf, dass sich die Wellenzahl der Silanolschwingung während der Polykondensation kontinuierlich zu niedrigeren Werten hin verschiebt (**Abb. 115**, **Abb. 117**). Dies widerspricht der Beobachtung von FARMER, der ein Verschieben der 950 cm^{-1} Bande in Richtung höherer Wellenzahlen bis 970 cm^{-1} mit zunehmender Si-O-Si-Brückenbildung der Silanolgruppen beobachtet hat [296]. Ein Anstieg der Wellenzahl des Maximums ist nur am Beginn des Prozesses zu bemerken und wird dann von einer Erniedrigung abgelöst.

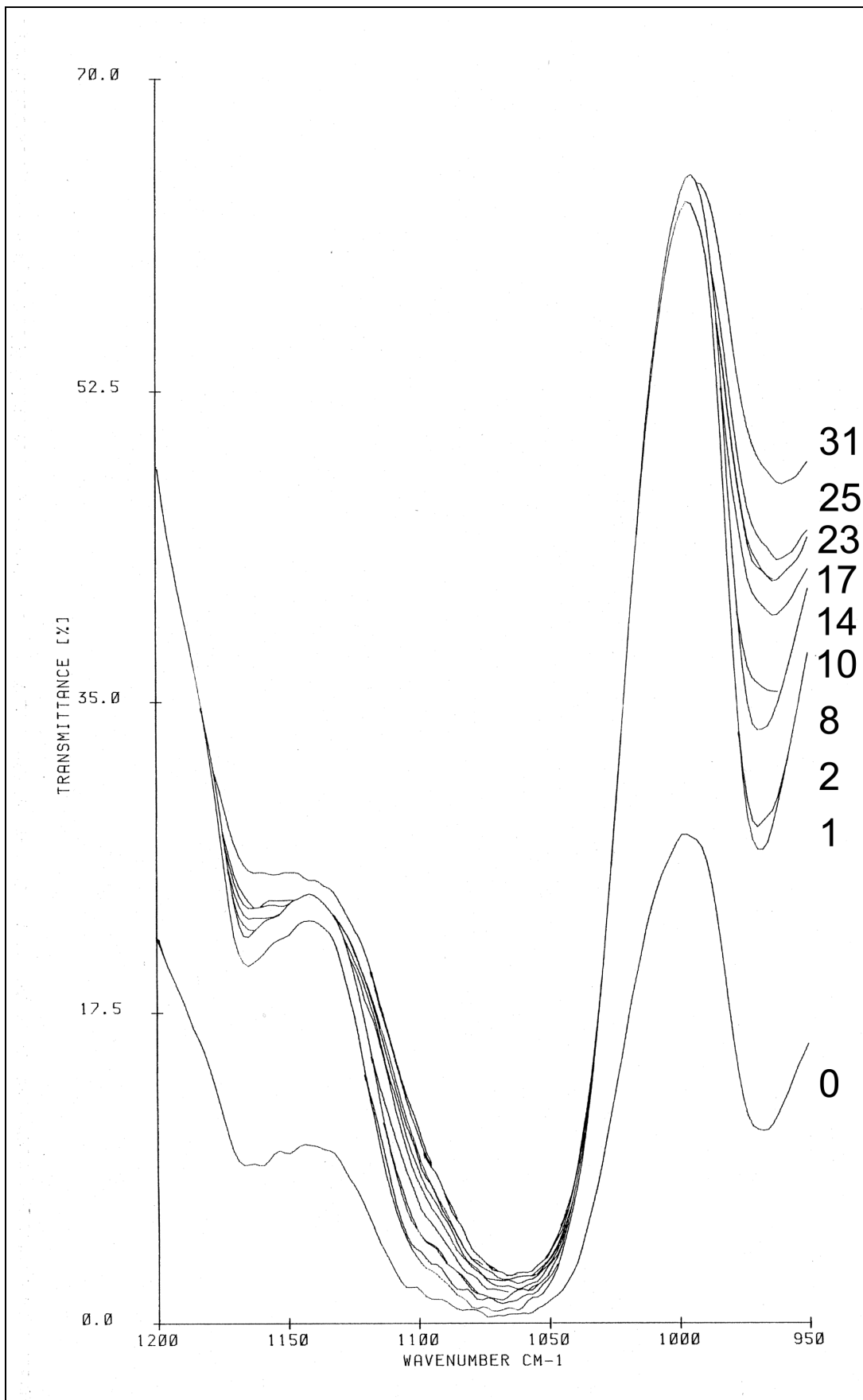


Abb. 115: Veränderung des FT-IR-Spektrums von aushärtendem *TEOS* während des ersten Monats der Aushärtung (Alter in Tagen)

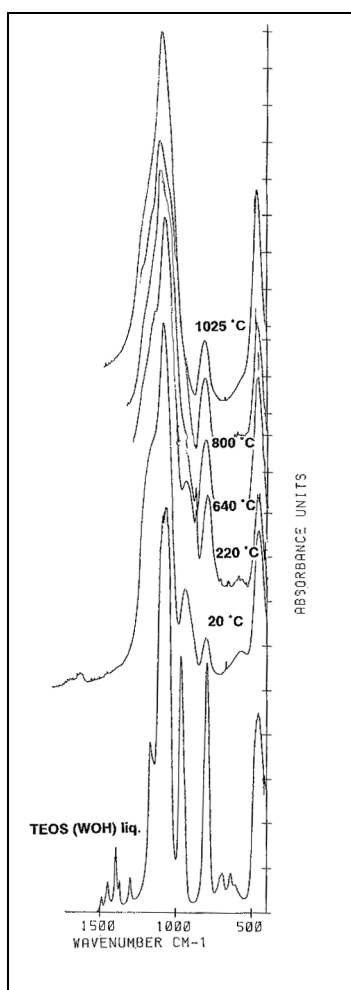


Abb. 116: Veränderung des FT-IR-Spektrums von ausgehärtetem Kieselgel bei thermischer Behandlung (20-1025 °C)

Amorphes Kieselgel absorbiert regelmäßig in dieser Region. Durch sukzessive Dehydratation kann der Peak zwischen 220 und 640 °C zum Verschwinden gebracht werden (**Abb. 116**). Durch die thermische Behandlung wird auf der anderen Seite auch der Ausbau der Si-O-Si-Netzwerks vorangetrieben. Deshalb nimmt die Gerüstschwingung bei 460 cm^{-1} mit höherer Temperatur an Intensität zu. Es liegt deshalb nahe, das Verhältnis der relativen Intensitäten der Absorptionen bei 960 and 460 cm^{-1} in Kieselgel als Parameter für den Grad der Vernetzung anzusehen.

7.4.4 Hydrolyse und Polykondensation von **MTMOS**

In Analogie zur Polykondensation von **TEOS** sind die wichtigsten Absorptionspeaks für die Analyse von Hydrolyse und Polykondensation auch bei **MTMOS** die Methylschwingung ($\nu(\text{CH}_3)$) der Methoxygruppe SiOCH_3 bei 1190 cm^{-1} und die Silanolschwingung bei 923 cm^{-1} .

Darüber hinaus kann im Gegensatz zur **TEOS**-Aushärtung die $\nu_s(\text{SiOC})$ bei 850 cm^{-1} ebenfalls zur quantitativen Auswertung herangezogen werden. Die SiOSi-Gerüstschwingung bei 450 cm^{-1} konnte leider nicht aufgezeichnet werden, da der gekühlte MCT-Detektor des FT-IR Mikroskops eine höhere Grenzwellenzahl aufweist.

Ausgewählte Spektren der verschiedenen 2:1:2 **MTMOS** Mischungen sind in **Abb. 118**, **Abb. 119**, **Abb. 120** und **Abb. 121** wiedergegeben. Um den Einfluss der anderen im System befindlichen Komponenten (z.B. Methanol) auf die Peakhöhenberechnung zu vermeiden, wurden alle Integrale auf die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingung bei 1270 cm^{-1}

bezogen normalisiert, welche ausschließlich der SiCH_3 - Gruppe zugeschrieben werden kann.

Im Laufe des Versuchs zeigen sowohl die reine Referenz, als auch die mit gemahlenem Quarz (**Qu**) versetzte Reaktionslösung einen exponentiellen Abfall der Methyl-Schwingung bei 1190 cm^{-1} (**Abb. 122**). Die mit Calcit (**Ca**) sowie oberflächenmodifiziertem Calcit (**CaAQ7** und **CaNP6**) versetzten Lösungen zeigen einen linearen Intensitätsabfall. Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen bei der SiOC Schwingung bei 850 cm^{-1} (**Abb. 124**).

Daraus kann geschlossen werden, dass die Hydrolyse in der 2:1:2-Referenzlösung nach 10h abgeschlossen ist, während in Gegenwart von Calcit von einer bedeutenden Wiederveresterung als Rückreaktion auszugehen ist. Dies stimmt hervorragend mit den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie überein, die zeigen, dass das **MTMOS**-Monomer nach 10 h bereits praktisch nicht mehr in der Lösung existent ist (**Abb. 125**).

Wie erwartet kommt es in der Referenzlösung und der **Qu**-Lösung zu einem schnelleren Anstieg der Intensität der SiOH-Absorption bei 923 cm^{-1} (**Abb. 123**). Sie erreicht nach 10h ein Maximum das ca. um den Faktor sieben über der in Gegenwart von Calcit gemessenen Intensität liegt. Dies zeigt

den starken inhibitorischen Einfluss der Calcitoberfläche bereits auf die Hydrolyse als ersten Teilschritt der Aushärtungsreaktion und steht so im Widerspruch zu der Aussage von DANEHEY, WHEELER und SU [276] wonach sich der inhibitorische Effekt des Calcits auf den zweiten Teilschritt, die Kondensationsreaktion beschränkt.

Die ^{29}Si -NMR- Messungen wurden ohne die Zugabe von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als Relaxationsagens durchgeführt, da ein eventueller Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeschlossen werden sollte. Auch die Aufzeichnung der Spektren wurde im Gegensatz zu [276] beschleunigt [286].

Nach einer halben Stunde zeigt das ^{29}Si -NMR-Referenz-Spektrum von **MTMOS** in D_2O /Methanol von [276] ^{29}Si -NMR Signale für T^1 (Dimer oder Endgruppe) als die dominante Spezies und sogar ein schwaches Signal für T^2 (lineare Gruppe), wohingegen unsere 0,5h Referenzprobe ausschließlich ^{29}Si NMR Signale für partiell hydrolysiertes **MTMOS** (T^0) zeigt. Dieser Unterschied kann eine Folge der unterschiedlichen Aufnahmedauer der Spektren sein, die hier nur wenige Minuten, bei DANEHEY, WHEELER und SU aber ca. 1,5 h dauerte. In der Tat werden nach 5 bzw. 24 h die ^{29}Si -NMR-Referenz Spektren den von [276] vorgestellten vergleichbarer (**Abb. 126**).

In **Abb. 127** ist der Vernetzungsgrad, so wie er sich semiquantitativ aus den Peakhöhen der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie errechnen lässt für die einzelnen Lösungen wiedergegeben. Nach drei Tagen haben die calcitischen Lösungen einen durchschnittlichen Vernetzungsgrad von 1 erreicht, der Endgruppen beschreibt, bestehend aus Siliziumatomen, die über ein Sauerstoffatom mit einem anderen Siliziumatom verbunden sind. Dies bestätigt den von [276] gefundenen inhibitorischen Effekt und lässt ihn sogar noch stärker als bislang angenommen erscheinen.

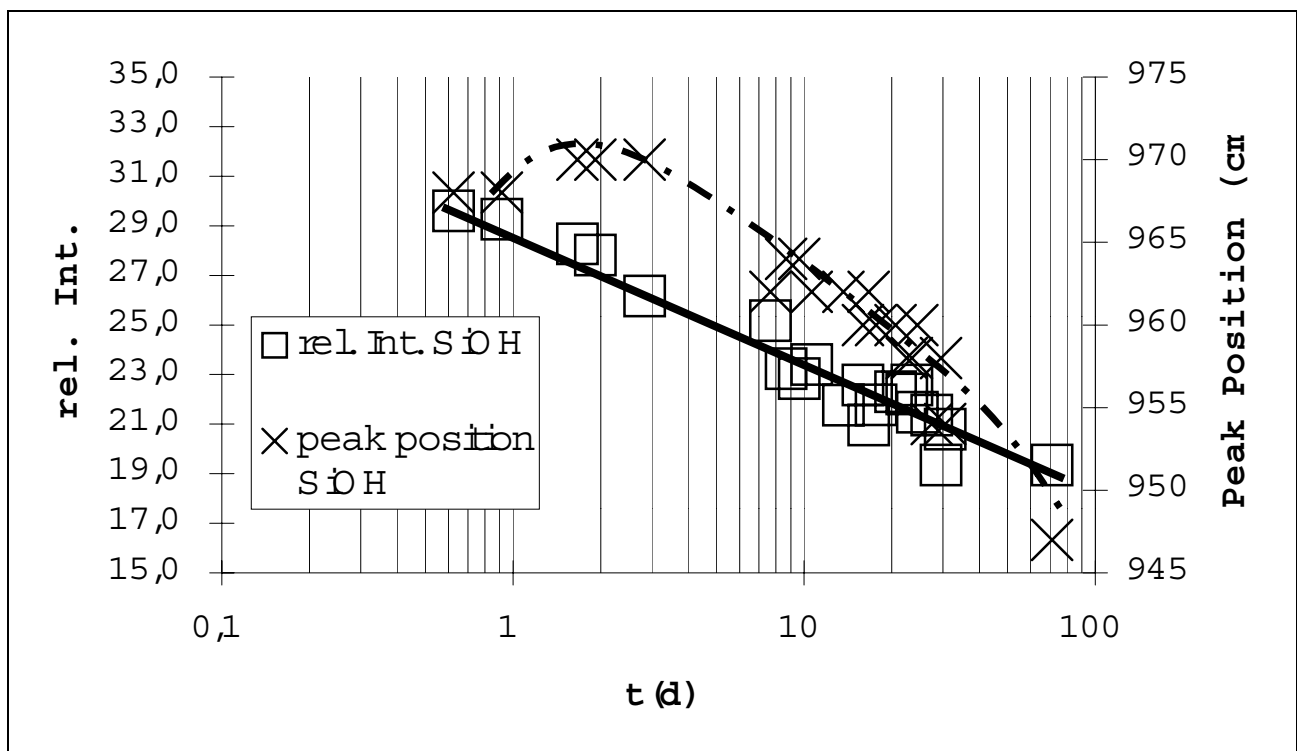


Abb. 117: Veränderung der relativen Intensität und der Peak Position der δ SiOH (960 cm^{-1}) während der **TEOS**-Aushärtung

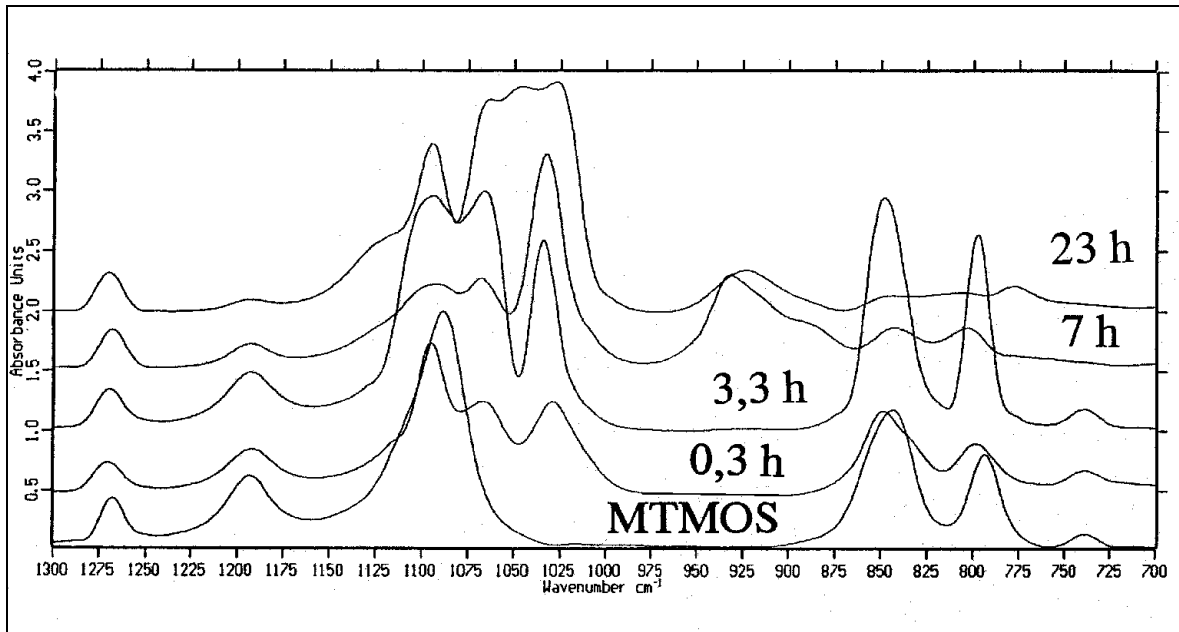


Abb. 118: FT-IR Absorptionsspektren der 2:1:2 Referenzmischung von reinem *MTMOS* in den ersten 24 h des Sol-Gel-Prozesses

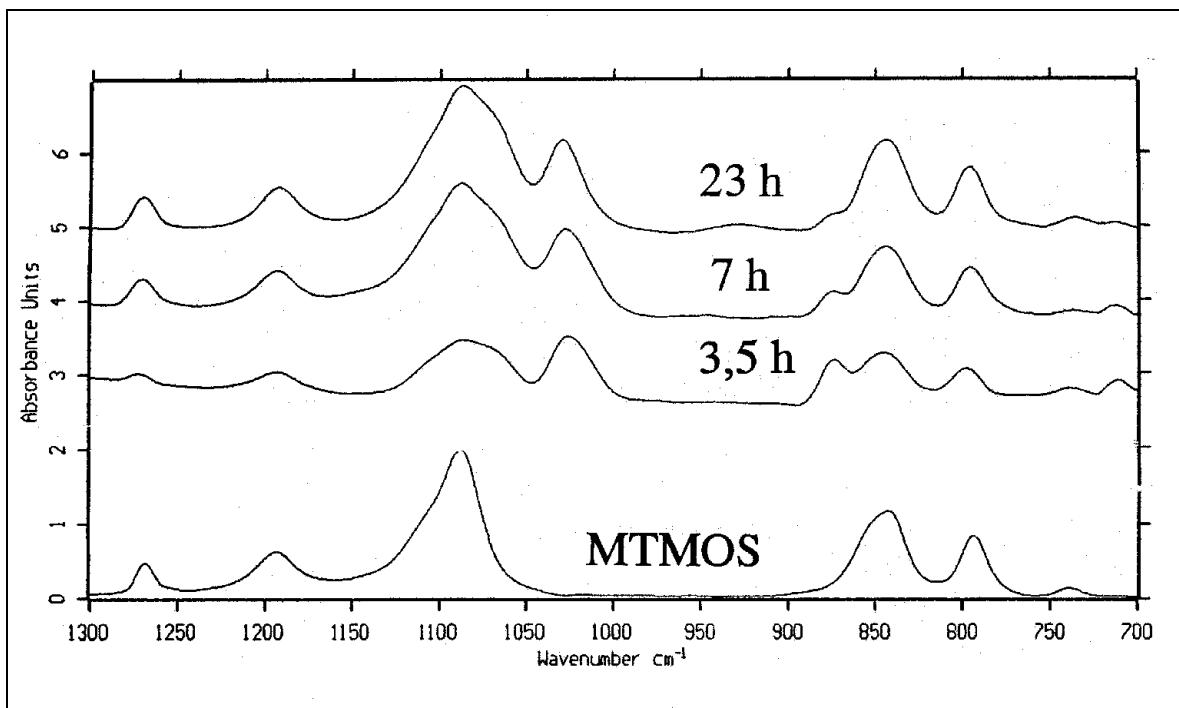


Abb. 119: FT-IR Absorptionsspektren von *MTMOS* in Gegenwart von *Ca* in den ersten 24 h des Sol-Gel-Prozesses

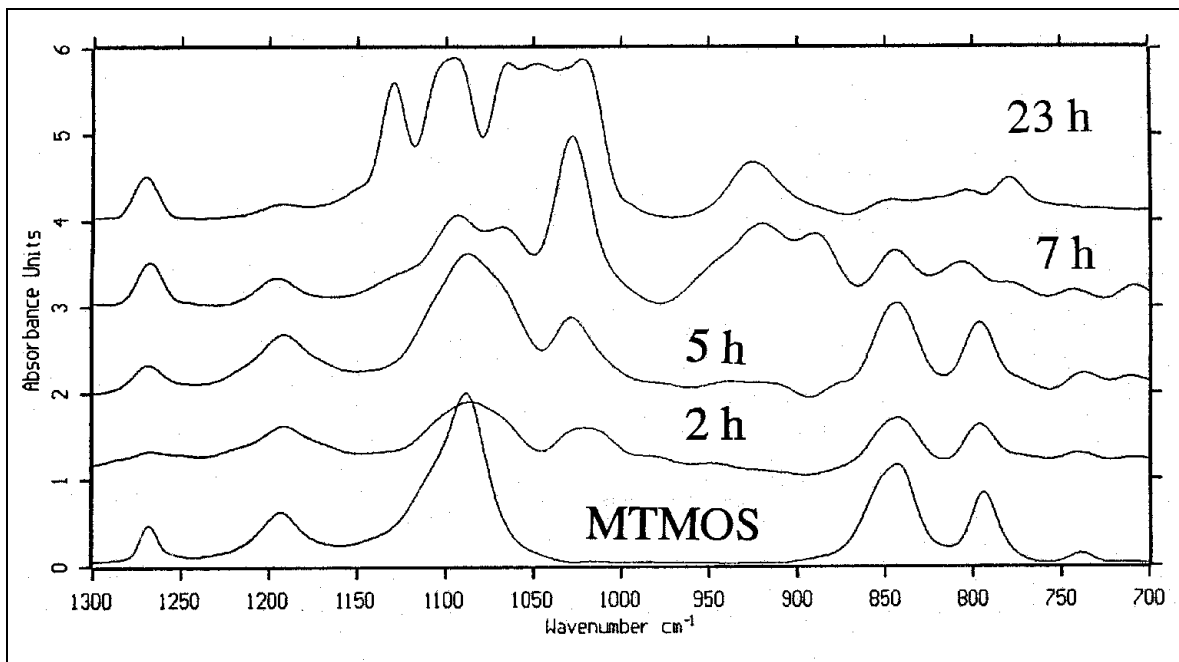


Abb. 120: FT-IR Absorptionsspektren von *MTMOS* in Gegenwart von *Qu* in den ersten 24 h des Sol-Gel-Prozesses

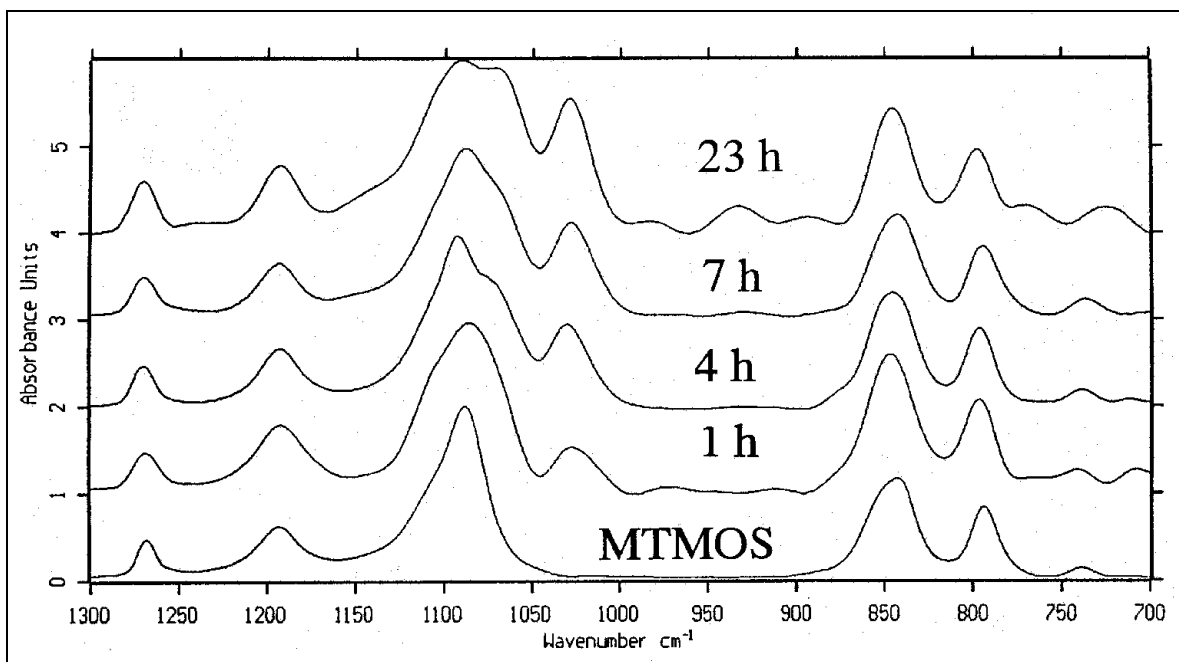


Abb. 121: FT-IR Absorptionsspektren von *MTMOS* in Gegenwart von *CaNP6* in den ersten 24 h des Sol-Gel-Prozesses

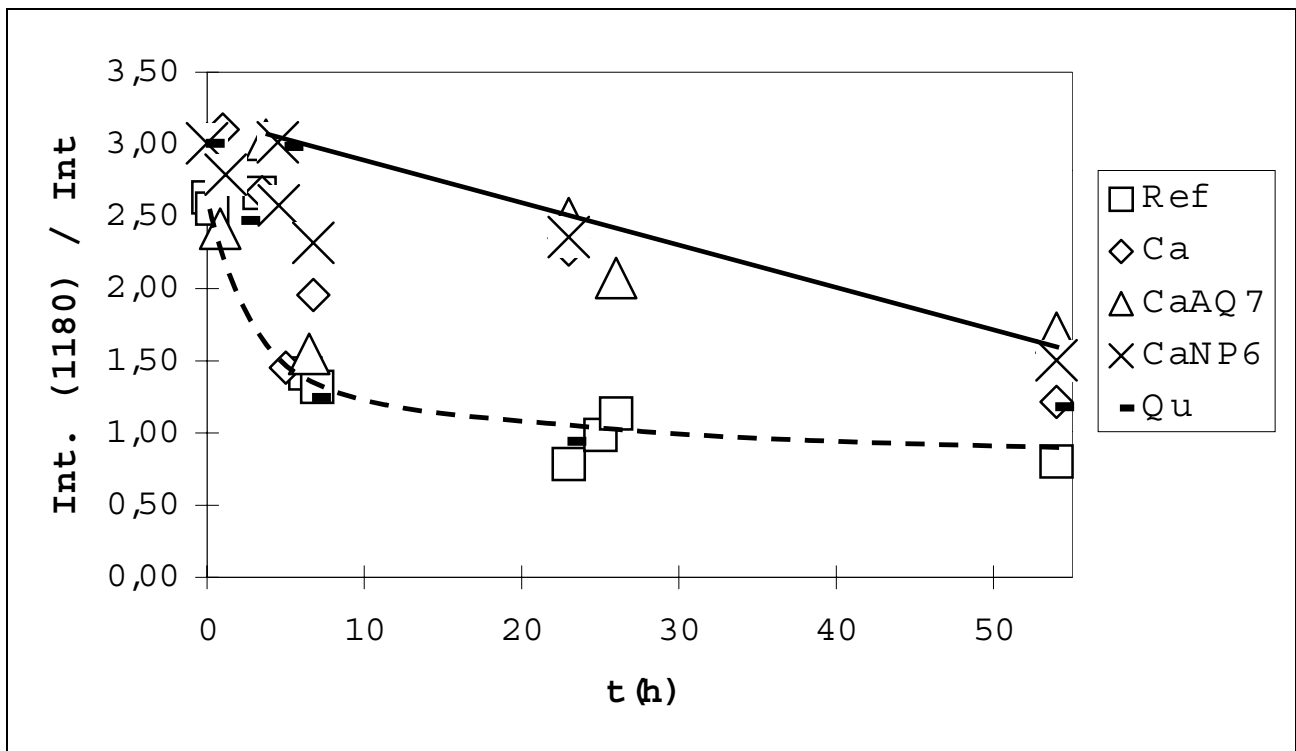


Abb. 122: Intensität der 1180 cm^{-1} Absorption im Verhältnis zur 1270 cm^{-1} Absorption in der 2:1:2 $\text{H}_2\text{O}:\text{MTMOS}:\text{MeOH}$ Mischung als Funktion der Zeit und des anwesenden Minerals

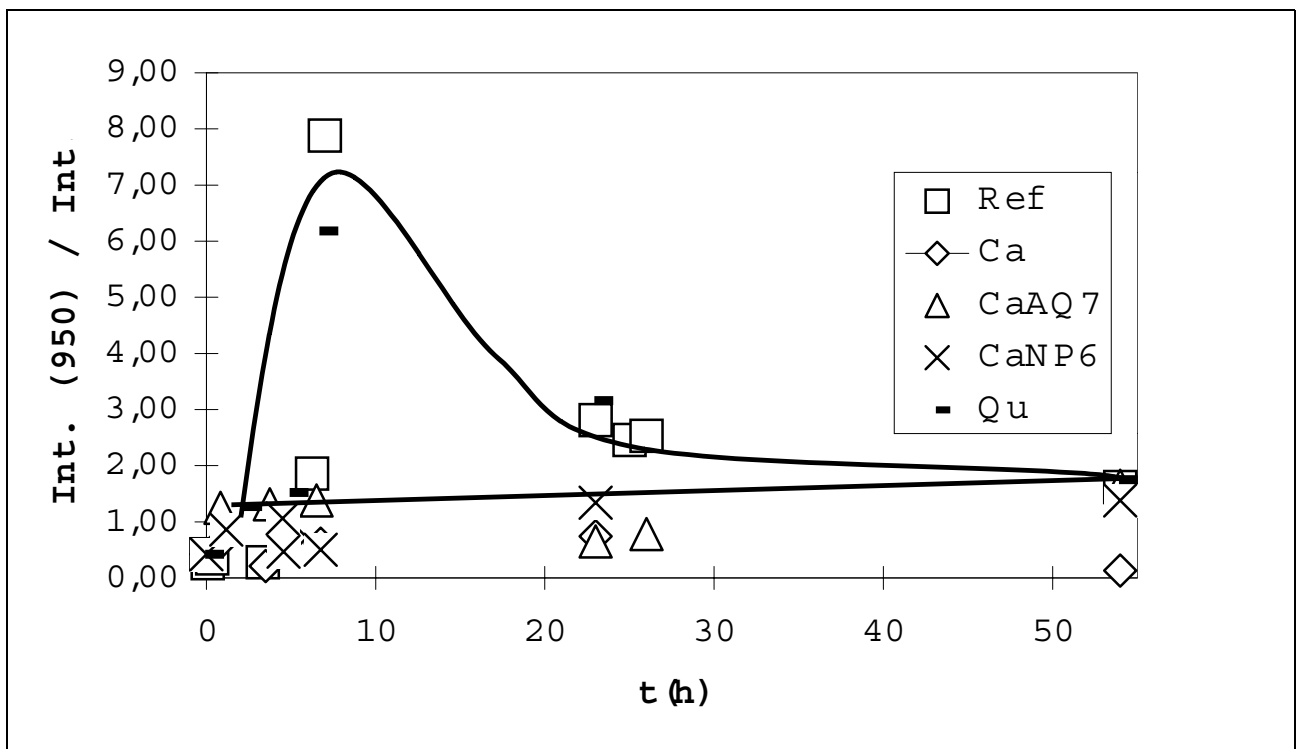


Abb. 123: Intensität der 950 cm^{-1} Absorption im Verhältnis zur 1270 cm^{-1} Absorption in der 2:1:2 $\text{H}_2\text{O}:\text{MTMOS}:\text{MeOH}$ Mischung als Funktion der Zeit und des anwesenden Minerals

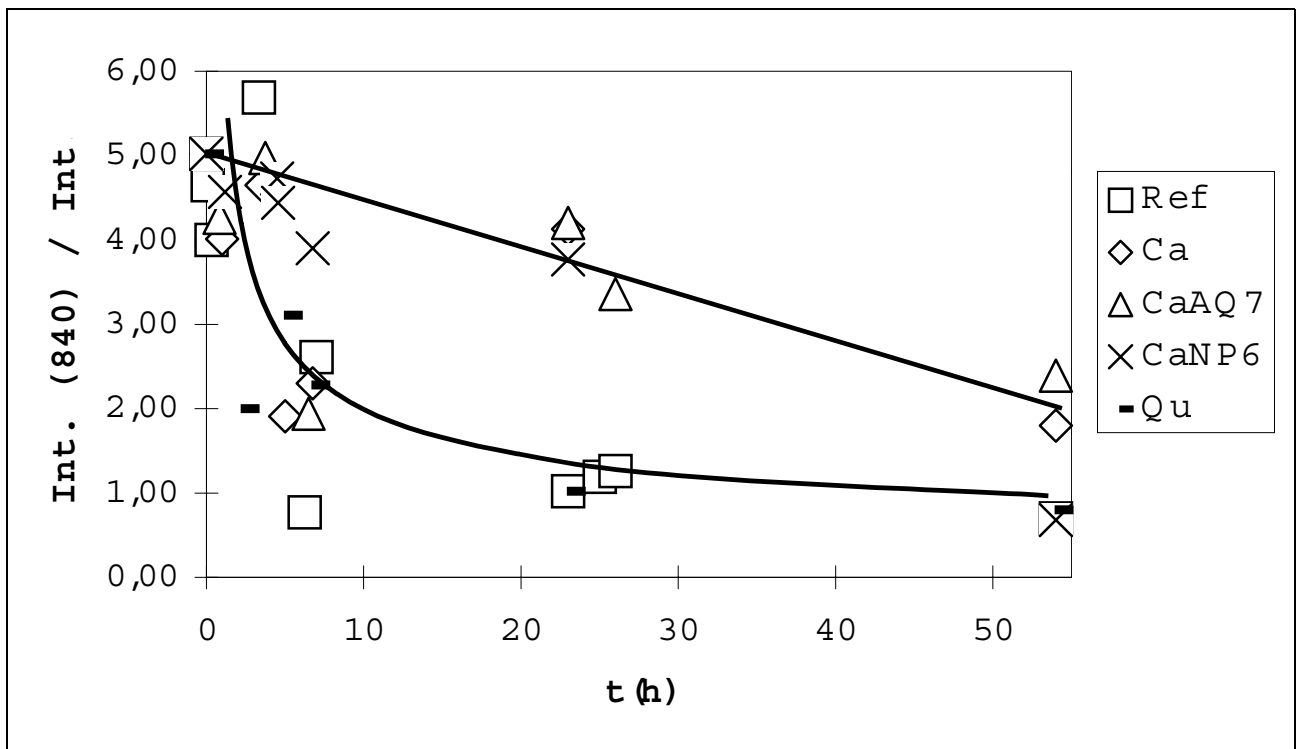


Abb. 124: Intensität der 840 cm^{-1} -Absorption im Verhältnis zur 1270 cm^{-1} Absorption in der 2:1:2 $\text{H}_2\text{O}:\text{MTMOS}:\text{MeOH}$ Mischung als Funktion der Zeit und des anwesenden Minerals

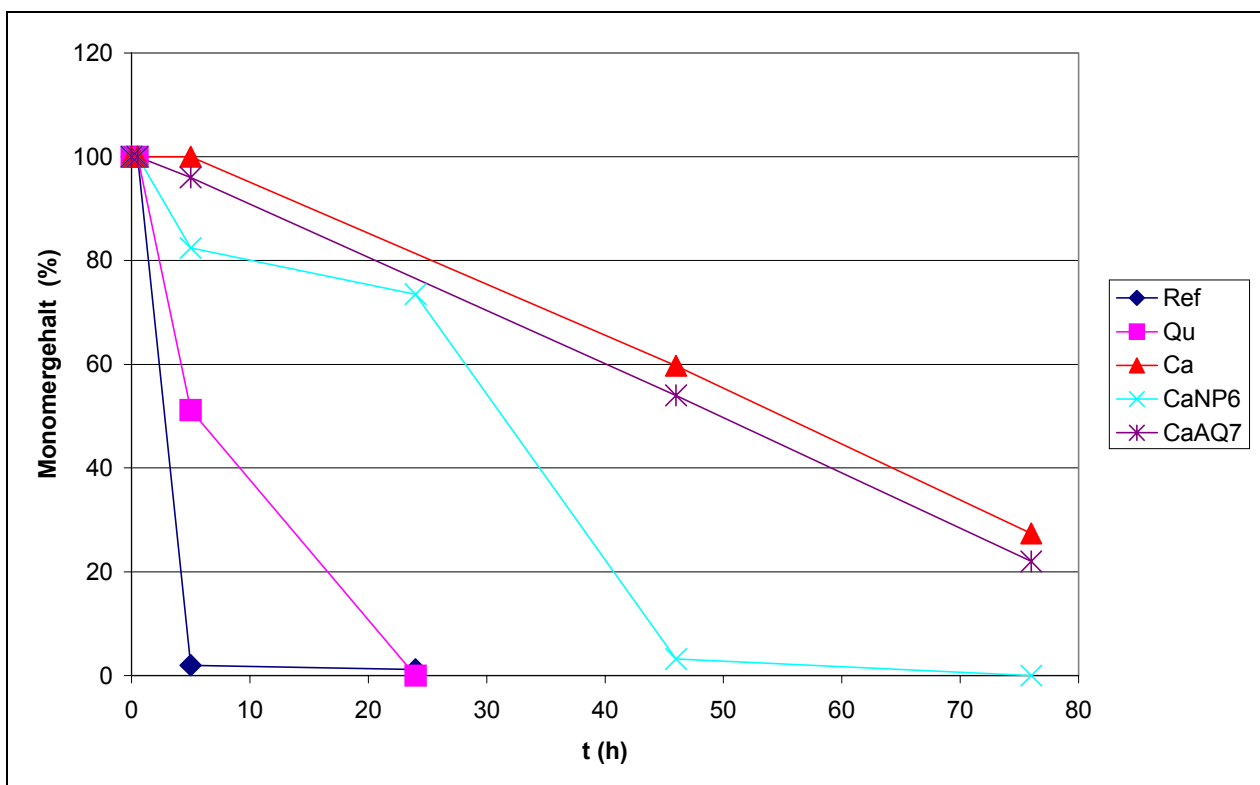


Abb. 125: Relativer Gehalt an *MTMOS*-Monomer halbquantitativ aus der Peakhöhen der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie für *Qu*, *Ca*, *CaNP6* und *CaAQ7* ermittelt.

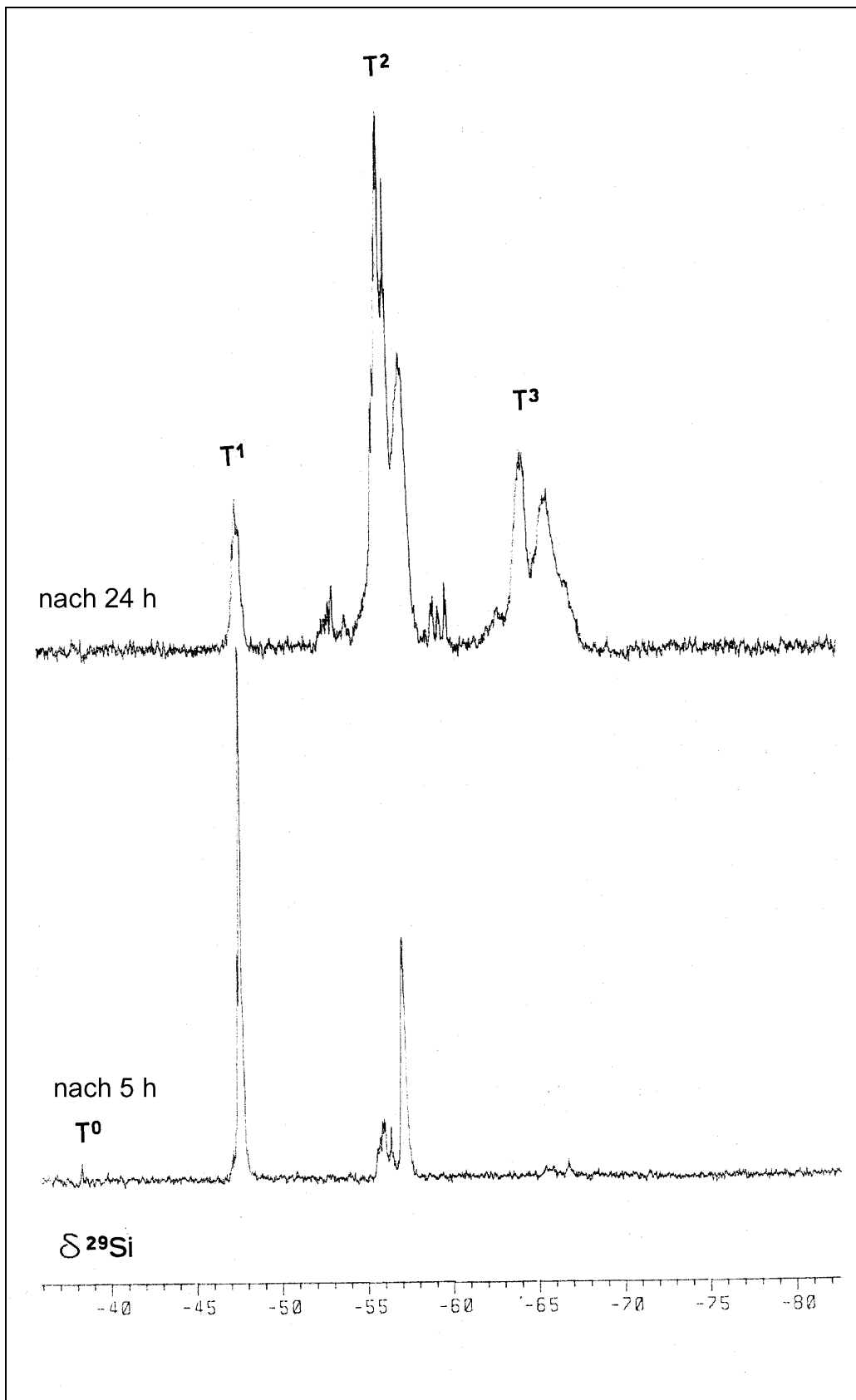


Abb. 126: 59,6 MHz ^{29}Si -NMR Spektren, aufgenommen mit INEPT Puls Sequenz mit ^1H -Entkopplung in der 2:1:2 $\text{H}_2\text{O}:\text{MTMOS}:\text{MeOH}$ Mischung als Funktion der Zeit. Aufnahmezeit/ Spektrum ca. 4 Minuten [286] (T^0 : Monomer; T^1 : Dimer oder Endgruppe; T^2 : Lineare Gruppe; T^3 : vernetzte Gruppe).

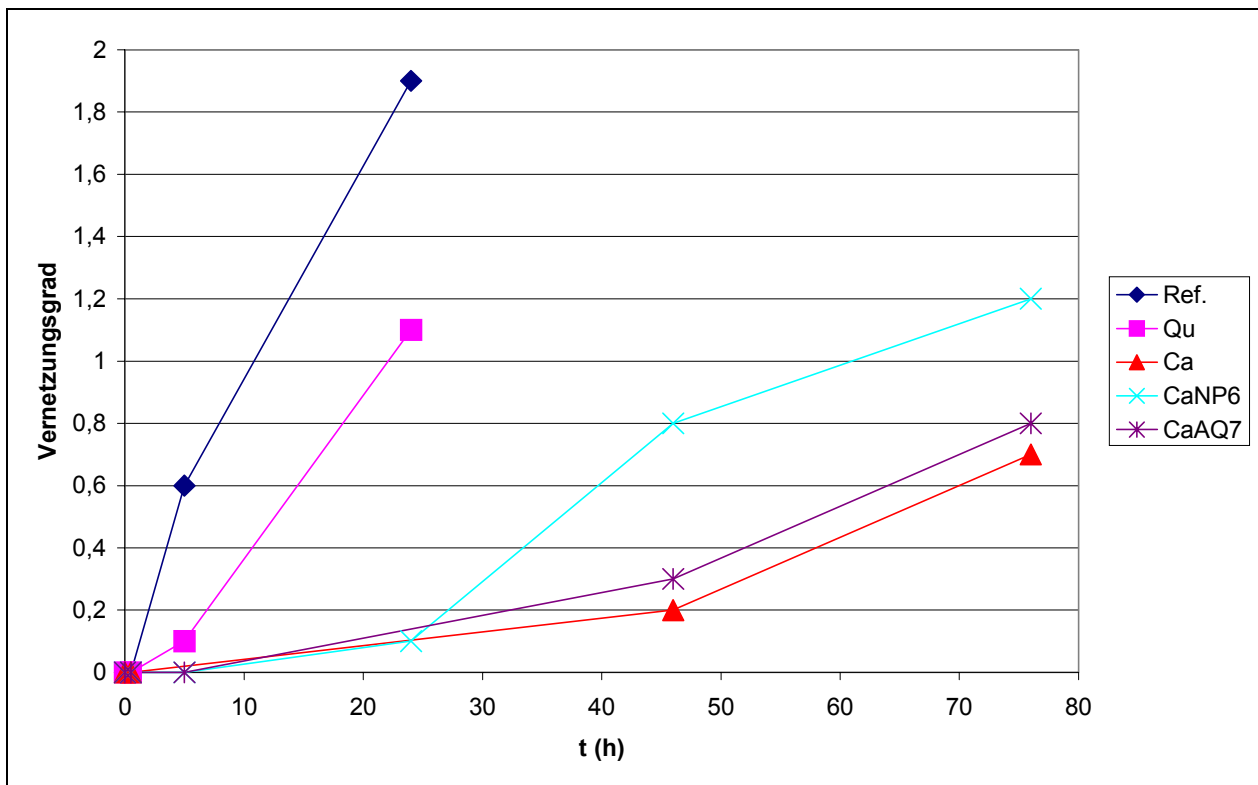


Abb. 127: Vernetzungsgrad von 2:1:2 H₂O:MTMOS:MeOH Mischungen semiquantitativ aus den Peakhöhen für *Qu*, *Ca*, *CaNP6* und *CaAQ7* errechnet.

7.4.5 Diskussion

Die Technik der FT-IR-Spektroskopie ist ein wertvolles Werkzeug zur zeitnahen Untersuchung der Hydrolyse und Polykondensation von Alkoxysilanen. Mit dem Vorschlag, das Verhältnis der relativen Intensitäten der Absorptionen bei 960 and 460 cm⁻¹ in ausgehärtetem Kieselgel als Parameter für den Grad der Vernetzung benutzen konnte eine neue, einfache Methode zur Beantwortung dieser Frage vorgeschlagen werden, die allerdings noch eingehender Standardisierung bedarf.

Ganz allgemein konnten die von DANEHEY, WHEELER und SU [276] gefundenen Einflüsse von Mineralien auf die Kinetik der Polykondensation von MTMOS bestätigt werden. Ihr Ausmaß scheint noch größer zu sein. Darüber hinaus konnte sowohl IR-spektroskopisch als auch mit Hilfe der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass im Gegensatz zur bisherigen Annahme der inhibitorische Einfluss von Calcit bereits den ersten Teilschritt der Hydrolyse betrifft.

Der Einfluss der Hydrolysebedingungen auf die physiko-mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Gels ist insbesondere in seiner Auswirkung auf die restauratorische Praxis von Bedeutung. Die unterschiedlichen Erfahrungen bezüglich der Reversibilität von Alkylalkoxysilankonservierungen scheinen damit zusammenzuhängen.

7.5 Vergleichende Untersuchungen an Konservierungsmitteln

7.5.1 Verwendete Materialien

In einfachen Vorversuchen wurden verschiedene Produkte auf ihre prinzipielle Eignung zur Marmorfestigung untersucht. Die Abkürzungen für die verwendeten Produkte werden im Anhang unter 9.1 sowie in **Tabelle 24** erklärt. Die Flexibilität des ausgehärteten Produkts ist ein wichtiges Unterscheidungskriterium. **Abb. 128** zeigt drei unterschiedliche Produkte, die sich wesentlich in ihrer Flexibilität unterscheiden. Der "Bologna Cocktail" **BC**, besteht nach der Aushärtung aufgrund seines geringen Wirkstoffgehalts nur noch aus einem elastischen Netz aus Kunstharzbrücken. Auch im **MTMOS** kommt es zu keiner Rissbildung. Dagegen ist das haftvermittlermodifizierte **MTMOS MAM** nach seiner Aushärtung wie zerstoßenes Glas zerbrochen. Damit verhält es sich ähnlich wie die weitverbreiteten Kieselsäureester (vgl. auch **Abb. 148**).

Wie diese drei unterschiedlichen Produkte lösen Marmorgries bzw. stark verwitterte Handstücke zu festigen vermögen, fasst **Tabelle 23** zusammen. Für die Verklebung einzelner Calcitkörner im Marmorgries eignen sich nur die flexiblen Produkte **BC** und **MTMOS**. **MAM** führt zu keiner erfolgreichen Festigung. Bei den Handstücken aus ebenfalls sehr stark verwittertem Marmor jedoch kann mit dem haftvermittlermodifizierten Alkylalkoxysilan jedoch der höchste Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeit (auf 3,9 km/s) im Vergleich zur unbehandelten Referenz (1,1 km/s) erzielt werden.

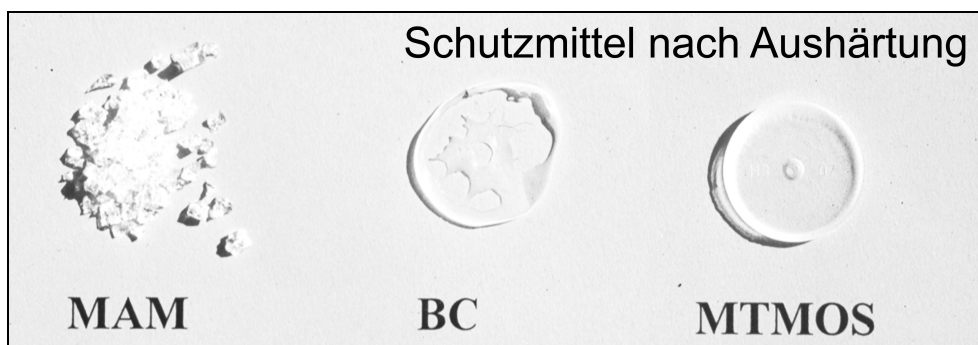


Abb. 128: Unterschiedliche Flexibilität der ausgehärteten Festigungsmittel **MTMOS**, **BC** und **MAM**

	MTMOS	MAM	BC	Ref
Marmorgries kons. V_{lavq} (km/s)	2,0	1,0	1,7	
Handstücke kons. V_{lavq} (km/s)	2,4	3,9	1,6	1,1
Zustand des reinen Festigungsmittels (nach 5 Monaten)	flexibel, biegsame Scheibe ohne Risse, Schrumpfung ca. 10%, transparent mit weißem Rand	extrem spröde, aufgebrochen wie zerstoßenes Glas	nicht ausgehärtet, sehr flexibel, etwas klebrig, löchrig, verknüpft über Kunststoffbrücken	
Aussehen der Handstücke	keine optische Veränderung, vielleicht etwas dunkler	teilweise stark glänzend	keine optische Veränderung, vielleicht etwas dunkler	
Zustand der Prüfkörper aus Marmorgries	leicht zuckernd	stark zuckernd	leicht zuckernd	

Tabelle 23: Versuche zur Festigung stark verwitterten Marmors

Es wurden zwei Versuche zur Festigung von Prüfkörpern aus Marmor durchgeführt.

Der erste lief zwischen 1994 und 1998 an durch Frost-Tauwechsel vorbelasteten Zylindern aus Carrara Marmor an den Expositionsstandorten des EUROMARBLE-Projekts.

Im Rahmen der 2. Messkampagne des EU 496 Expositionsprogramms wurden im Herbst 1994 mit verschiedenen Schutzmitteln behandelte Prüfkörper aus Carrara Marmor ausgebracht.

Die Bohrkern (Durchmesser 4 cm, Höhe 18-19 mm) wurden zuvor durch Frost-Tauwechsel gealtert. Die dadurch eingetretene Auflockerung des Kornverbands wurde mittels Ultraschallmessungen überprüft.

Folgende Mittel/Mittelkombinationen wurden ausgewählt:

Abkürzung	Mittel/Mittelkombination
BC	"Bologna Cocktail": 17 ml DRI FILM in ca. 15 ml Testbenzin + 22,5 g PARALOID B 72 in 53 g Toluol 200 ml Aceton 200 ml 1,1,1 Trichlorethan
MTMOS	Wasser: Methyltrimethoxysilan: Methanol (Molverhältnis 2:1:2), 48 h vorpolymerisiert (65 ml)
MAM	MTMOS (65 ml) + 46,038g Aminopropyltrimethoxysilan
MDAM	MTMOS (65 ml) + 46,038 g DAMO = N-(2-Aminoethyl(-3-Aminopropyl)Trimethoxysilan
MAQ	MTMOS (65 ml)+ 1,034 kat. Silikontensid AQ7 in 50 ml Methanol
MNP	MTMOS (65 ml) + 1,063 g anion. Phosphorsäurepartialester NP 6 in 50 ml Methanol
W	Wachs (100 g gebleichtes Bienenwachs, 2 g Kolophonium, 200 ml Testbenzin)
WH	Wacker H Verdünnt 1:1 mit Methylethylketon

Tabelle 24: Verwendete Produkte für Festigungsversuche im EUROMARBLE-Projekt

Die Herstellung der *MTMOS*-basierten Formulierung verlief in drei Schritten:

1. Auswiegen von Wasser, Methanol und Methyltrimethoxysilan in drei separaten Behältern
2. Die Hälfte des Alkohols wurde mit Wasser gemischt, die andere mit dem Silan
3. Die Alkohol/Wasser-Mischung wurde in die Alkohol/Silan-Mischung gegossen.

Um den verzögernden Effekt der Calcitoberfläche auf die Aushärtungskinetik des Gels abzumildern, konnte die (2:1:2)-Mischung 48 h unter leichter Wärmeentwicklung im geschlossenen Behälter vorpolymerisieren. Unmittelbar vor Tränkung wurde die mittlerweile leicht opake Lösung mit der jeweils zweiten Komponente zusammengegeben. Die Tränkung erfolgte durch kapillares Saugen von der der Signatur entgegengesetzten Oberfläche. Der Koeffizient der Mittelaufnahme wurde berechnet. Nach 20 Minuten wurden die Probekörper ganz in die Schutzmittellösung getaucht und dort ca 1h belassen. (Ausnahme *MTMOS*: Hier war Tauchen aufgrund der begrenzten Schutzmittelmenge nicht möglich. Die Proben wurden nach 20 Min kurz von allen Seiten im Schutzmittel gewendet.)

Der Auftrag der Wachsemlusionen erfolgte in der Skulpturenwerkstatt der Schlösser und Gärten Potsdam Sanssouci durch Restaurator R. Boehm mit einem Pinsel. Unmittelbar nach dem Auftrocknen wurde mit einem fuselfreien Tuch nachgerieben [287]. Über die Mittelaufnahme liegen

keine Angaben vor. Eine Übersicht über Ultraschallgeschwindigkeit, Gewicht und Mittelaufnahme gibt **Tabelle 34**.

Der zweite Versuch wurde mit durch thermische Alterung produziertem "Marmo Cotto" an den Expositionsstandorten des HERMES-Projekts durchgeführt. Dazu wurden drei Produkte ausgewählt (**Tabelle 25**):

Abkürzung	Zusammensetzung
Ref	Unbehandelte Referenz
BC	„Bologna Cocktail“ (DRI FILM/ Paraloid B 72/ Lösungsmittel)
MTMOS	Wasser: Methyltrimethoxysilan: Methanol (Molverhältnis 2:1:2), 48 h vorpolymerisiert
WOH	Steinfestiger OH

Tabelle 25: Ausgewählte Produkte für die Festigung von Marmo Cotto

Die Festigung wurde zentral für alle HERMES-Expositionsorte durchgeführt. An allen Proben wurden folgende Parameter bestimmt (**Tabelle 35**):

- Produktaufnahmekoeffizient ($\text{kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$)
- Produktaufnahme (kg/m^2) nach 25 min
- Produktaufnahme dS (%)
- Wirkstoffaufnahme dW (%)
- Wirkstoffgehalt (%)
- Ultraschallgeschwindigkeit v_l (km/s) (**Tabelle 36**)
- dv_l (km/s) (Geschwindigkeitsanstieg)
- dv_l (%)
- Gewicht (g)

Aus den Gewichtsveränderungen wurden unter Einbeziehung der Rohdichte ($2,71 \text{ g/cm}^3$) die Rückwitterungsraten RW ($\mu\text{m/a}$) errechnet.

7.5.2 Ergebnisse

Mit Ausnahme von Wachs steigern alle angewendeten Produkte die Festigkeit der thermisch vorgealterten Marmore (**Abb. 129**). Der höchste Festigkeitszuwachs wird von den haftvermittlermodifizierten **MTMOS**-Produkten und dem Bologna Cocktail **BC** erzielt. Diese erreichen praktisch die Werte unverwitterten Marmors. Die Ultraschallgeschwindigkeit bleibt auch im Laufe der 3,5 Jahre Freibewitterung stabil. Während bei einigen Gruppen (**Ref**, **BC**, **W**) die Ultraschallgeschwindigkeit im Rahmen der Fehlergrenze sogar steigt, sinkt sie nur bei **WH** etwas ab. Keines der applizierten Mittel zeigt eine ausgeprägte Einschränkung seiner Festigungswirkung.

Aus dem Gewichtsverlust über den Expositionszeitraum wurde auf eine maximale Rückwitterung der Testkörper geschlossen. **Abb. 130** zeigt RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$) als Funktion für die einzelnen Expositionsorte. Es erwies es sich als nachteilig, dass die Proben sehr klein waren. Teilweise gingen sie ganz verloren (Stockholm 7), teilweise fielen sie vom Expositionstisch und wurden beschädigt. Solche Vorfälle sind sicherlich für das besondere Verhalten z.B. der Proben **MNP** in Göteborg oder **MDAM** in Wien verantwortlich. Dennoch können zwei Gruppen deutlich unterschieden werden:

Einen relativ guten inhibitorischen Effekt auf die Rückwitterung zeigen die Gruppen **W**, **BC**, **MTMOS**, **MAQ** und **MNP**. Die anderen Gruppen unterscheiden sich nicht wesentlich von der

Referenz. Dies wird noch deutlicher, wenn man die Mittelwerte der Prüfkörpergruppen ohne Differenzierung nach Expositionsorten betrachtet (**Abb. 131**). Die haftvermittlermodifizierten Alkylalkoxysilane und **WH** zeigen sogar eine höhere Rückwitterung als die Referenz.

Dies kann unter Umständen mit ursprünglichem überschüssigem Produkt auf der Marmoroberfläche erklärt werden. In jedem Fall sind derartige Rückwitterungsraten um 20 µm/a nicht mehr durch Auflösungseffekte allein zu erklären. Es kommt ein Verlust von einzelnen Körnern dazu. Bei **WH** korreliert die hohe Rückwitterungsrate auch mit einem Rückgang der Ultraschallgeschwindigkeit.

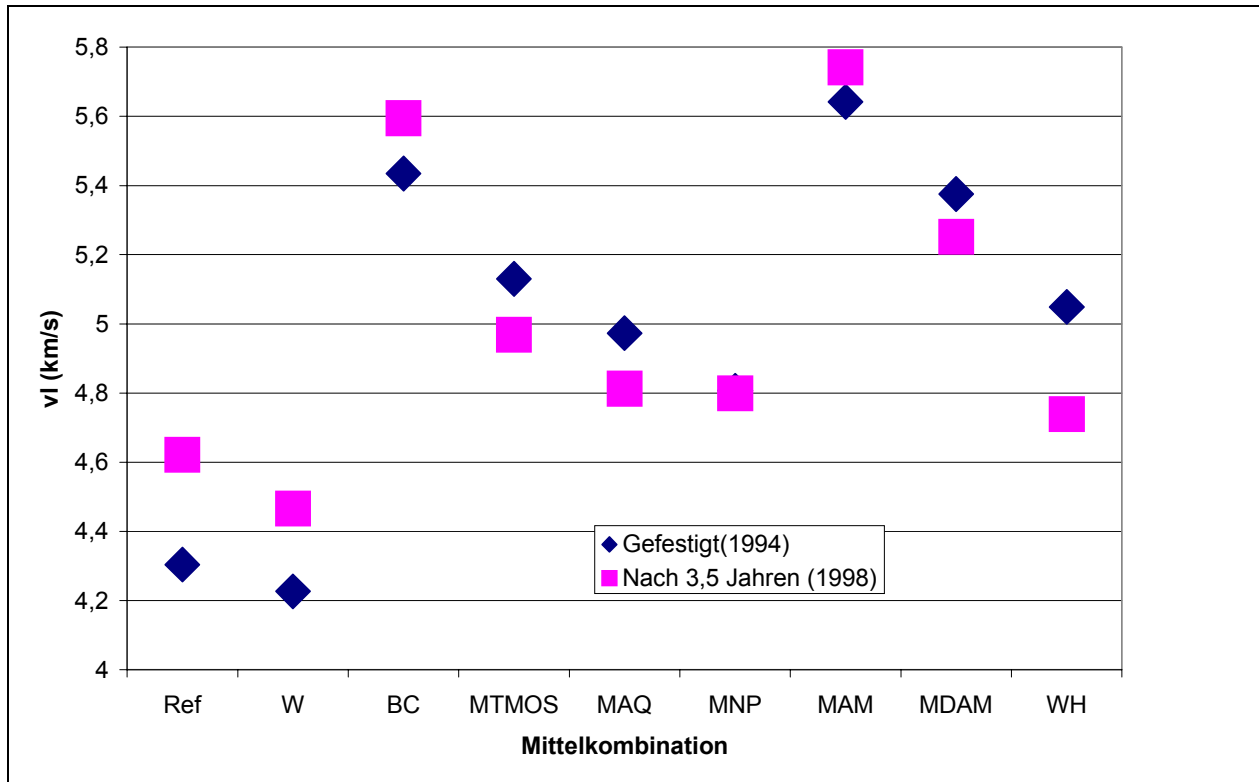


Abb. 129: Durchschnittliche Ultraschallgeschwindigkeit für gefestigte Marmorprüfkörper von der Auslagerung und nach 3,5 Jahren Freilandexposition

Bei dem zweiten Versuch, Festigungsmittel in der Außenexposition zu testen, wurde der Kornverband des Ausgangsmaterials stärker zerstört. Die Ausgangsgeschwindigkeit lag vor der Festigung bei ca. 1,2 km/s in der Schadensklasse 4 (**Abb. 132**). **BC** und **MTMOS** heben die Ultraschallgeschwindigkeit nur um 20-40 % an. Damit sind die Prüfkörper immer noch der Schadensklasse 3 zuzuordnen. Nur durch **WOH** kommt es zunächst zu einer Geschwindigkeitserhöhung auf 3,0 km um ca. 120 % (**Abb. 133**, vgl. auch **Tabelle 36**).

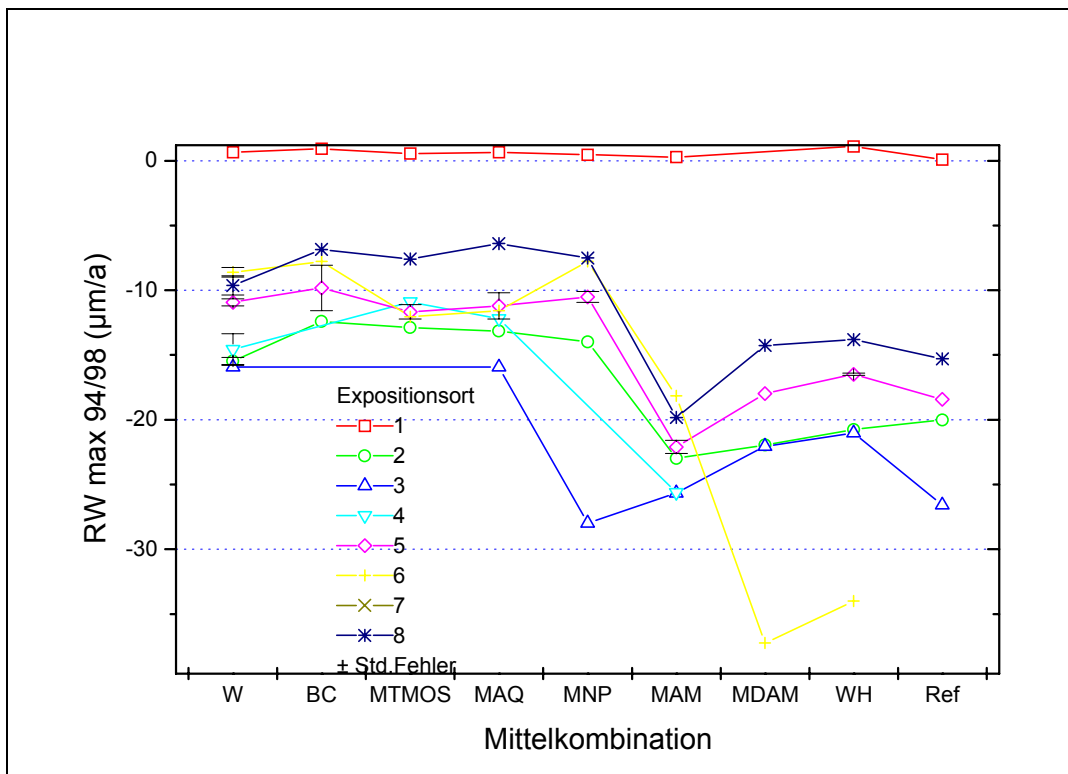


Abb. 130: Maximale jährliche Rückwitterung RW ($\mu\text{m/a}$) als Funktion von Expositionsort und Festigungsprodukt

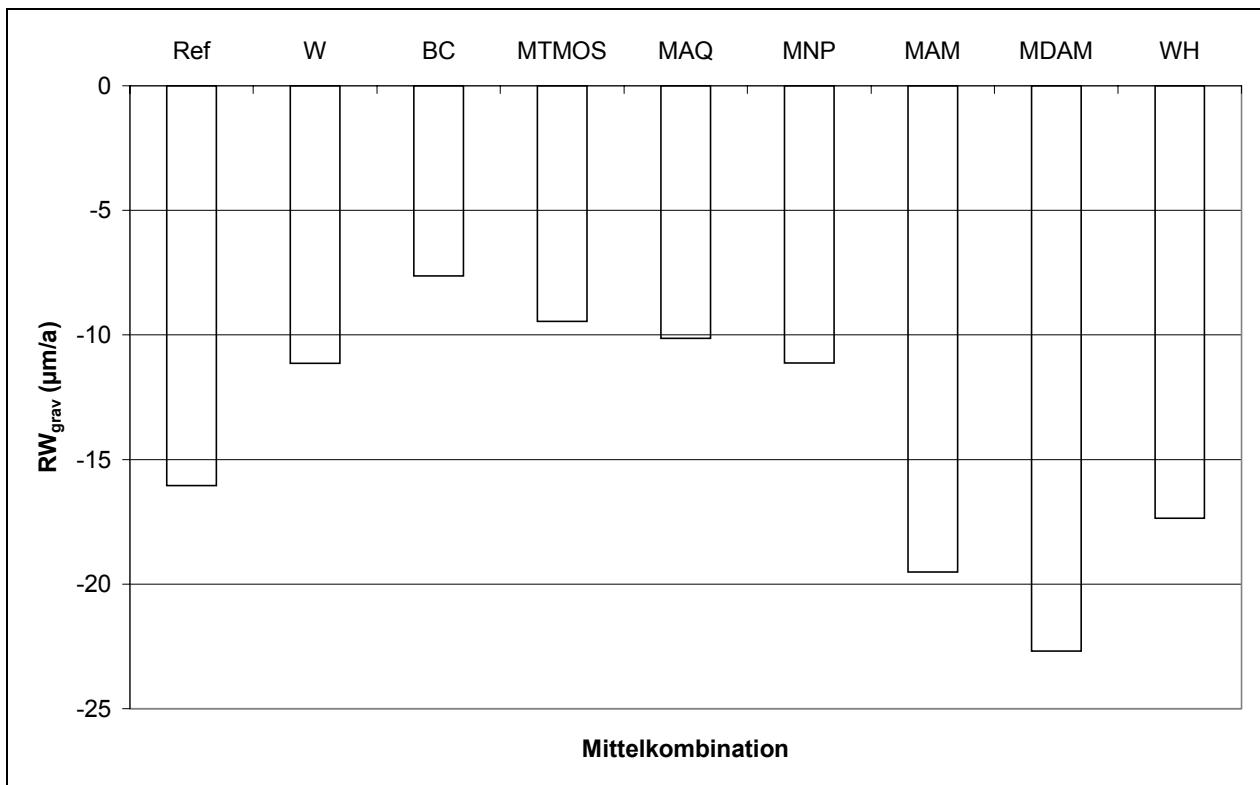


Abb. 131: Maximale Rückwitterung RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$) für alle exponierten Proben als Funktion des Festigungsprodukts

Im Gegensatz zu den Prüfkörpern des ersten Testprogramms, die aus einem exzellenten Carrara Marmor bestanden, der zudem nur unvollkommen vorbewittert wurde, ist bei den Prüfkörpern aus Marmo Cotto die Struktur des Kornverbands gänzlich geschädigt. Deshalb kommt es auch im Verlauf der ca. 2 jährigen Freiexposition zu einem Rückgang der Ultraschallgeschwindigkeit bei allen Probegruppen. Es fällt auf, dass der KSE seine Festigungswirkung eingebüßt hat und sich nun auf dem Niveau der anderen beiden Festiger wiederfindet. Dies entspricht den auch bei künstlicher Bewitterung gefundenen Ergebnissen von VERGÈS-BELMIN et al. [95].

Dieses besondere Verhalten des KSE zeigt sich auch bei der Rückwitterung. Die Werte liegen noch höher als bei dem ersten Festigungstest und sind insbesondere bei WOH und natürlich der Referenz zum großen Teil auf Verluste durch Absanden der ungefestigten Oberfläche zurückzuführen. **BC** und **MTMOS** zeigen hier ein deutlich wirksameres Festigungsverhalten als der hydrophile KSE (vgl. auch **Tabelle 37**).

Die Wirksamkeit, insbesondere die Dauerhaftigkeit von KSE zur Festigung von verwittertem Marmor ist umstritten. GRISSOM et al. konnten zwar bei der Festigung steinzeitlicher Kalkmörtelskulpturen aus 'Ain Ghazal in Jordanien mit KSE (Conservare OH, dem US-amerikanischen Äquivalent von Wacker OH) eine zufriedenstellende Festigung erzielen, die auch nach elf Jahren noch nichts von ihrer Wirksamkeit verloren hatte [288], und damit belegen, dass es nicht unbedingt die Oberflächenchemie des Calcits ist, die eine erfolgreiche Festigung mit KSE verhindert. Allerdings ist die Morphologie des Porenraums dort eine gänzlich andere als in verwittertem Marmor.

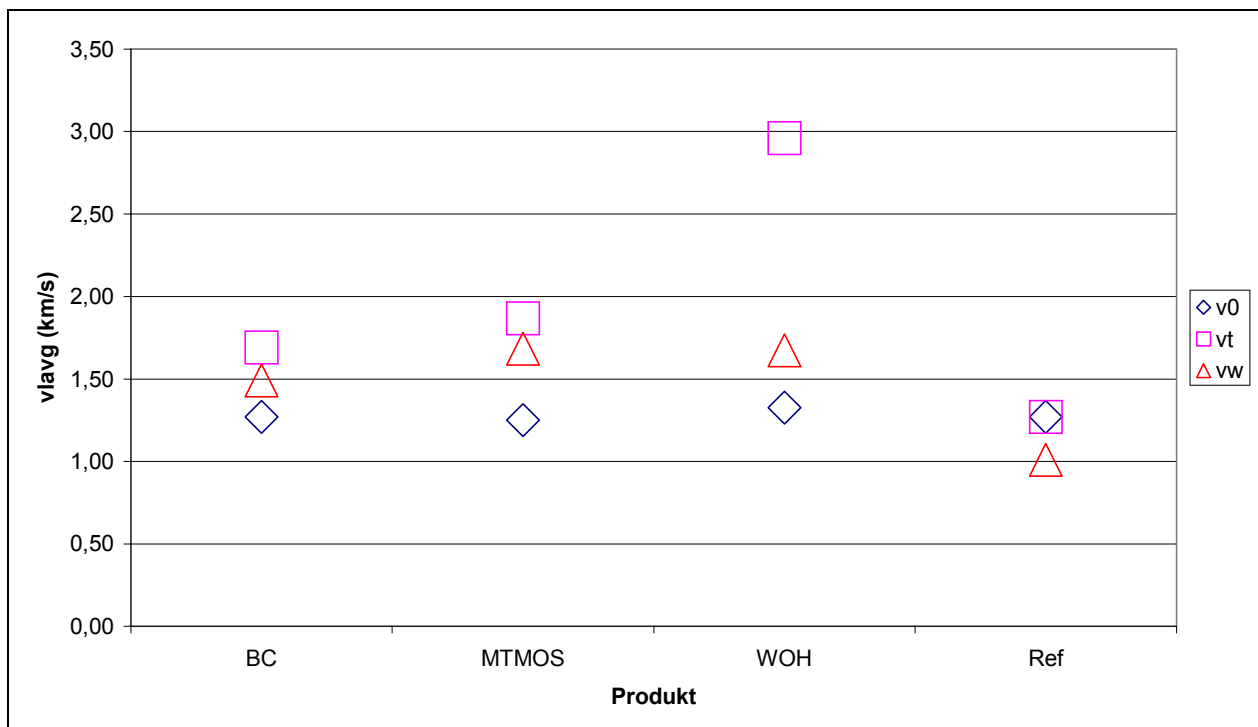


Abb. 132: Durchschnittliche Ultraschallgeschwindigkeit v_{lavg} (km/s) für Marmo Cotto vor (**v0**) und nach (**vt**) Festigung, sowie nach ca. 2 Jahren Freibewitterung (**vw**)

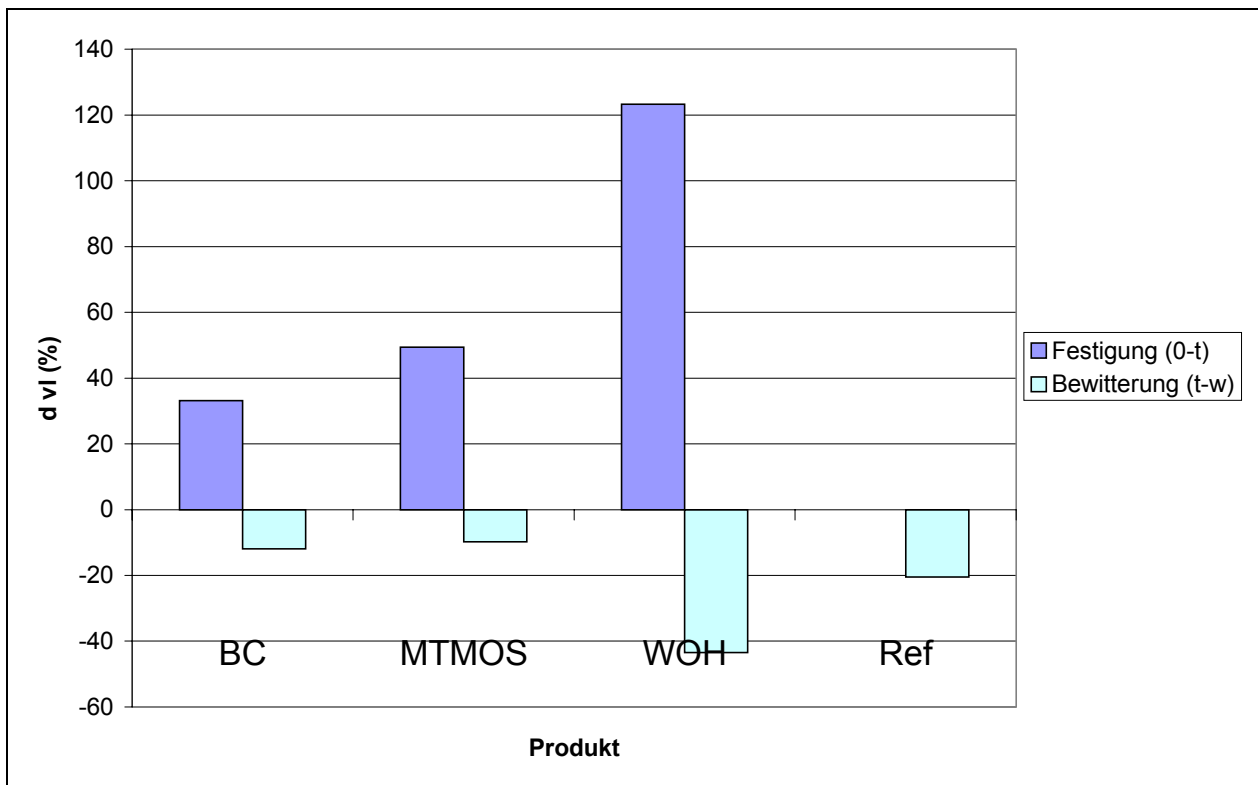


Abb. 133: Relative Veränderung $d v_l$ (%) der durchschnittlichen Ultraschallgeschwindigkeit v_{lavg} bei Festigung und nachfolgender Bewitterung als Funktion des Produkts

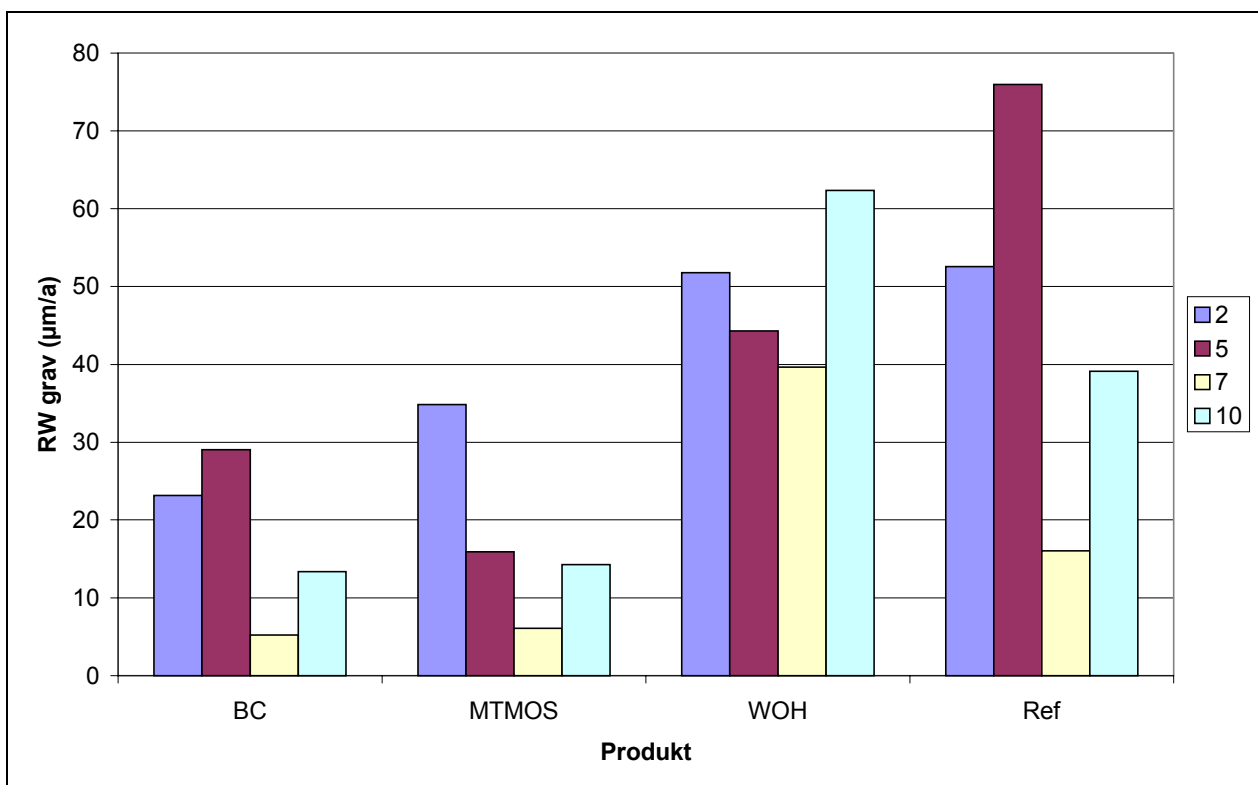


Abb. 134: Rückwitterung RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$) der Marmo Cotto Prüfkörper als Funktion des Festigungsmittels und der Expositionsorts

Die Festigung von stark verwittertem kristallinem Marmor wird auch zukünftig eine Herausforderung für Restauratoren und Konservierungswissenschaftler darstellen. Zu leicht bedeutet eine Restaurierung im traditionellen Sinn einen Verlust eines Großteils der Aussagekraft des Kunstwerks (**Abb. 135**). Als einziges Verfahren scheint die Acrylharzvolltränkung die angestrebten Eindringtiefen zu erreichen. Keines der untersuchten Produkte konnte bei der Evaluierung seines Festigungsverhalten bzw. seiner Dauerhaftigkeit an stark verwittertem Marmor Cotto überzeugen. Für Kunstwerke mit ausgeprägter Innenverwitterung scheint es daher zur Acrylharzvolltränkung keine Alternative zu geben, wenn sie an ihrem originalen Standort verbleiben sollen. Bei hochrangigen Kunstwerken ist nach wie vor der Verbringung in Innenräume in Kombination mit traditionellen restauratorischen Sicherungen der Vorzug zu geben.

Beschränkt sich die Verwitterungszone auf den Oberflächenbereich, stellen nach den vorliegenden Ergebnissen die *MTMOS*-Produkte sowie der Bologna Cocktail weiterhin eine Alternative für die Restaurierung dar, während *KSE*-Produkte zwar die Anforderung an "Wiederbehandelbarkeit" erfüllen und keine Sekundärschäden hervorrufen, jedoch ihre Festigungswirkung innerhalb kürzester Zeit verlieren. Für exponierte Oberflächen ohne Festigkeitsproblematik bietet es sich an im Rahmen von Pflege- und Wartungsverträgen in regelmäßigen Abständen Lösungsinhibitoren wie *NP6* oder *EHDP* aufbringen zu lassen, deren Wirksamkeit allerdings in Ausmaß und Dauerhaftigkeit der Inhibition begrenzt ist. Dennoch stellen sie auf Oberflächen kristallinen Marmors eine Alternative zu kommerziellen Hydrophobierungsmitteln dar.



Abb. 135: Grabmal Zenetti, Alter Südlicher Friedhof, München, vor (a) und nach der Restaurierung (b)

8 Formale Begriffsanalyse

Korrelationen und Abhängigkeiten in den ermittelten Datensätzen wurden mit einfachen statistischen Methoden ausgewertet sowie zusätzlich mit Hilfe der "Formalen Begriffsanalyse". Die Vielfalt der ermittelten Daten und ihr qualitativer, semi-quantitativer und quantitativer Charakter waren der Grund, neben der herkömmlichen Statistik ein weiteres Verfahren für die Auswertung auszuwählen.

Die "Formale Begriffsanalyse" basiert auf der Theorie der Begriffsverbände, die von WILLE an der Technischen Hochschule Darmstadt entwickelt wurde [289]. In einer archäometrischen Fallstudie konnten die Vorteile der Formalen Begriffsanalyse bei der Analyse qualitativer und semi-quantitativer Datensätze gezeigt werden [290]. Zur Auswertung der Ultraschalluntersuchung einer pathologischen Situation im Kreuzgang von Saint Trophime, Arles, erwies sich die Formale Begriffsanalyse als gut geeignet [72].

Das Modell basiert auf dem philosophischen Verständnis eines *Begriffs* [291] als eine Zweiheit bestehend aus einem Umfang (Extension) und einem Inhalt (Intension). Unter dem Umfang des Begriffs wird dabei die Gesamtheit aller Gegenstände G verstanden, die der Begriff umfasst und unter dem Inhalt die Gesamtheit aller Merkmale M , die auf alle Gegenstände des Begriffes zutreffen.

Im vorliegenden Beispiel machen z.B. die untersuchten Marmorkunstwerke die Gruppe der Gegenstände aus. Ihre Schadensklasse, Schwankungsbreite, Alter etc. sind in der Gruppe der Merkmale zusammengefasst.

Ein Kontext ist ein Tripel (G, M, I) , wobei G und M Mengen sind und I eine binäre Relation zwischen G und M ist.

$(g, m) \in I$ wird gelesen als:

"der Gegenstand g hat das Merkmal m ".

Ein mehrwertiger Kontext ist ein Kontext, der über die Beziehung "haben" hinaus mehr Informationen über die Wechselbeziehung zwischen Gegenständen und Merkmalen hat. Er muss vor der Auswertung durch "begriffliches Skalieren" in einen einwertigen Kontext überführt werden. Als Beispiel sei die Skalierung der Einteilung in die 5 Schadensklassen 0-IV angeführt.

Die einfachsten Skalen sind Nominalskalen. Sie finden Verwendung für morphologische Parameter (Farbe, Gestalt oder Herkunftsland). Ordinale Skalen wiederum reflektieren die Hierarchie innerhalb der Parameterwerte. Biordinale Skalen kombinieren eine nominale Zwei-Klassen-Skalierung mit einer Rangordnung und sind deshalb gut für die Skalierung der Schadensklassen geeignet. In **Tabelle 26** ist beispielhaft eine nominale Skalierung für die Schadensklassen wiedergegeben. Es ist einfach zu verstehen, warum eine nominale Skalierung dem Charakter der Schadensklassen nicht gerecht wird: Gehört ein Kunstwerk beispielsweise der Schadensklasse 4 an, so ist aus der nominalen Skalierung nicht herauszulesen, dass die Schadensklasse 4 einen schlechteren Erhaltungszustand als die Klasse 3 beschreibt. Die biordinale Skala wurde auch für die Skalierung weiterer semiquantitativer Merkmale herangezogen.

Zum Vergleich dazu ist in **Tabelle 27** eine biordinale (2,2)-Skalierung wiedergegeben, wie sie hier bei der Auswertung verwendet wurde. In diesem Fall bleibt die hierarchische Information innerhalb der Zwei-Klasseneinteilung erhalten.

	0	1	2	3	4
0	X				
1		X			
2			X		
3				X	
4					X

Tabelle 26: Nominale Skalierung der Schadensklassierung

	≤ 0	≤ 1	≥ 3	≥ 4
0	X	X		
1		X		
2				
3			X	
4			X	X

Tabelle 27: Biordinale (2,2)-Skalierung der Schadensklassierung

Die Formale Begriffsanalyse liefert Merkmalsimplikationen der Form $P \Rightarrow C$ was gelesen wird als:

*"Alle Gegenstände, die das Prämissenmerkmal **P** aufweisen haben auch das Folgendermerkmal **C**".*

Der Vorteil der Formalen Begriffsanalyse liegt vor allem in einer überschaubaren Darstellung von zusammenhängenden komplexen Informationen mittels einfacher Liniendiagramme. Sie wurden entwickelt um Begriffsverbände mit ihren Gegenständen und Merkmalen, sowie den Abhängigkeiten dazwischen, zu visualisieren.

Dabei werden die Gegenstände immer unterhalb der Begriffspunkte, die Merkmale immer oberhalb der Begriffspunkte notiert. Die einzige grundlegende Leseregel für Außenstehende lautet:

*"Ein Gegenstand **g** hat das Merkmal **m**, wenn ein aufsteigender Pfad de Begriff von **g** mit dem Begriff von **m** verbindet."*

Die Vorzüge der Formalen Begriffsanalyse kommen insbesondere bei heterogenen Datensätzen zum Tragen, in denen quantitative und qualitative Parameter gemischt sind. Die herkömmliche hierarchische Form der Darstellung beschränkt den Blick auf die insgesamt verfügbare Information.

9 Anhang

9.1 Symbole und Abkürzungen

AQ7 ABIL QUAT 3270, kationisches Tensid, diquaternäres Polydimethylsiloxan

α ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$) Thermischer Dilatationskoeffizient

B-Wert ($\text{cm}/\sqrt{\text{h}}$) Wassereindringkoeffizient

BC "Bologna Cocktail"

BH Prüfkörpergruppe behandelt mit Biozid "Algophase" + Hydrophobierungsmittel "Hydrophase"

BI Prüfkörpergruppe behandelt mit Biozid "Algophase"

bzf (N/mm^2) Biaxiale Biegezugfestigkeit

Ca reiner Calcit **K6LV** (**MTMOS** Polykondensation)

CaNP6 Calcit **K6LV** oberflächenmodifiziert mit **NP6** (**MTMOS** Polykondensation)

CaAQ7 Calcit **K6LV** oberflächenmodifiziert mit **AQ7** (**MTMOS** Polykondensation)

Δw_{evap} ($\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$) Verdampfungsrate

$\Delta v_l/\Delta x$ ($1/\text{s}$) 1. Ableitung der Longitudinalwellengeschwindigkeit v_l (km/s) nach der Tiefe (

E_{dyn} (GPa , kN/mm^2) dynamischer E-Modul

E_{stat} (GPa , kN/mm^2) statischer E-Modul

EHDP Ethan 1-Hydroxy-1,1-diphosphonat

HY: Prüfkörpergruppe behandelt mit Hydrophobierungsmittel "Hydrophase"

K6LV Calcitpulver (Fa. Mandt)

KSE Kieselsäureester

l (mm) Messdistanz

μ Poisson'sche Querdehnungszahl

MAM Methyltrimethoxysilan + Aminopropyltrimethoxysilan

MAQ Methyltrimethoxysilan + **AQ7**

MDAM Methyltrimethoxysilan + N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

MM: Prüfkörpergruppe infiziert mit einer ausgewählten Gruppe von "Mixed Microorganisms"

MNP Methyltrimethoxysilan + **NP6**

MTMOS Methyltrimethoxysilan

N (%) wasserzugängliche Porosität ($\text{Vol}\%$)

N_{72} (%) freie Porosität ($\text{Vol}\%$)

NP6 Marlophor NP6, Anionisches Tensid

Qu gemahlener Quarz

ρ_{roh} Rohdichte (kg/m^3 bzw. g/cm^3)

ρ_{rein} Reindichte (kg/m^3 bzw. g/cm^3)

R_a arithmetischer Mittenrauhwert (μm)

Ref unbehandelte Referenzprobe

r.F. (%) relative Feuchte

RW Rückwitterung ($\mu\text{m/a}$) (RW_{grav} ; $RW_{\text{run-off}}$)

σ (N/mm^2) Druckfestigkeit

σ (mN/m) Oberflächenspannung

SK Schadensklasse

S-Wert Sättigungs- (Hirschwald-)koeffizient

t_r (μs) aufgezeichnete Transmissionszeit t_r -Totzeit t_0 .

t_0 (μs) Totzeit

t_k (μs) korrigierte Transmissionszeit

TEOS Tetraethoxysilan

v_l (m/s bzw. km/s) Longitudinalwellengeschwindigkeit

v_s (m/s bzw. km/s) Scherwellengeschwindigkeit

VP43 Servoxyl VP43 7/10, Anionisches Tensid

W Wachs

WH Steinfestiger (Wacker) H

WOH Steinfestiger (Wacker) OH

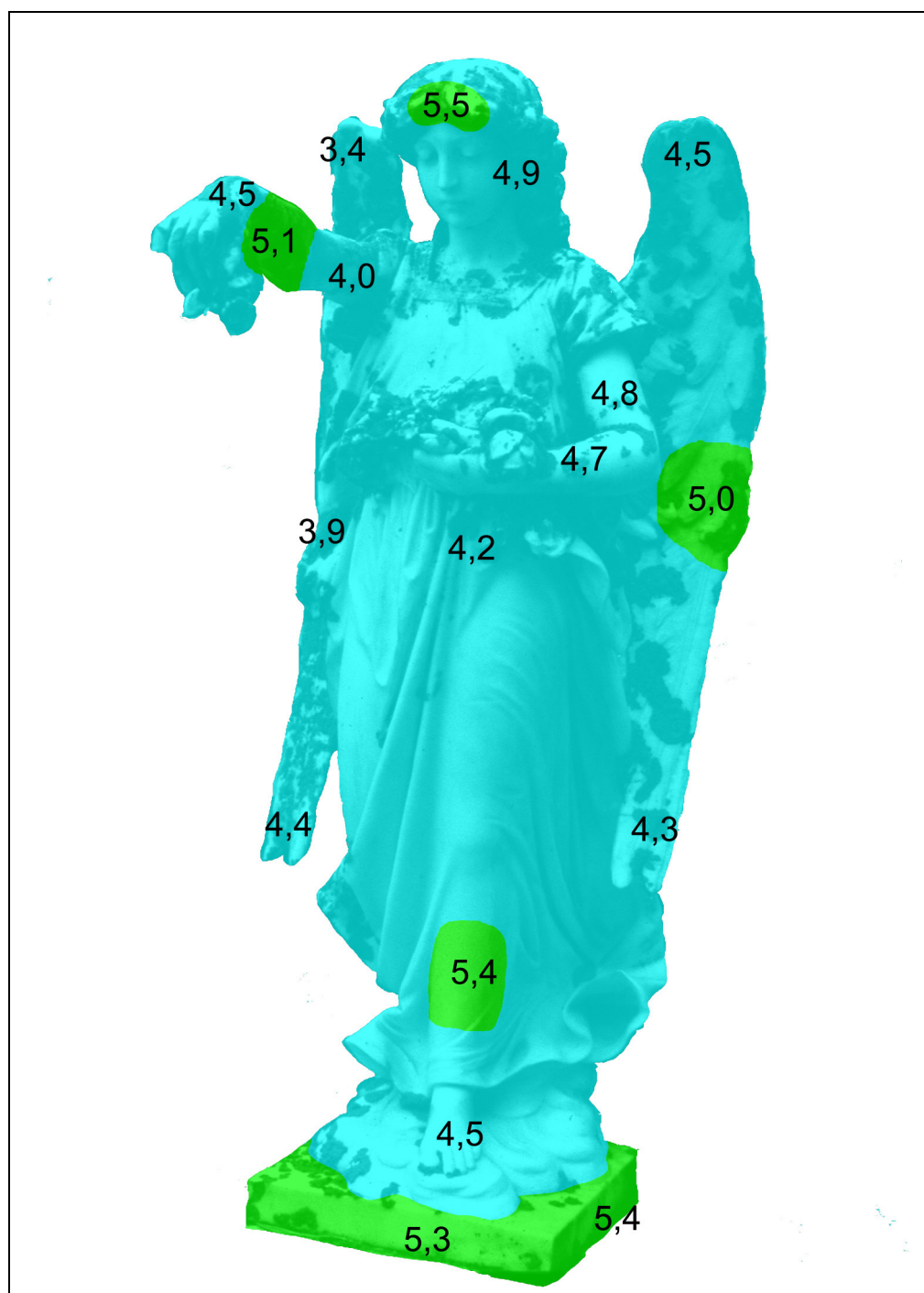
W-Wert ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \sqrt{\text{h}})$) Wasseraufnahmekoeffizient (W-Wert)

9.2 Ultraschallkartierungen ausgewählter europäischer Marmorkunstwerke

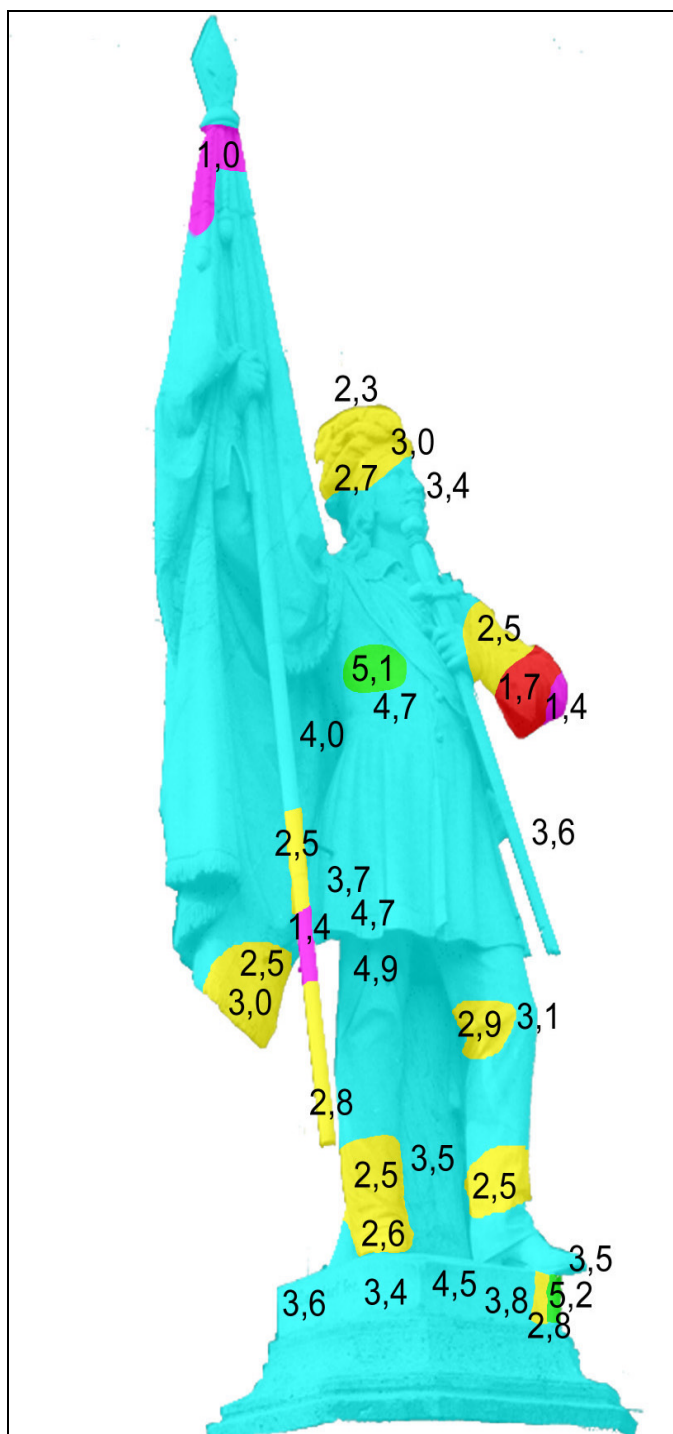
Nr.	Name	Ort	Land	Entstehungs- zeitraum
1	Grabmal Ursina Zambail	Friedhof St. Maria, Pontresina	CH	1894
2	Burschenschaftsdenkmal	Jena	D	1883
3a	Ernest von Grossi-Denkmal	Sendlinger Torplatz, München	D	1831
3b	Ernest von Grossi-Denkmal	Sendlinger Torplatz, München	D	1831
4a	Grabmal Greif	Südfriedhof, München	D	1886
4b	Grabmal Greif	Südfriedhof, München	D	1886
4c	Grabmal Greif	Südfriedhof, München	D	1886
5a	Grabmal Muschler	Südfriedhof, München	D	1903
5b	Grabmal Muschler	Südfriedhof, München	D	1903
5c	Grabmal Muschler	Südfriedhof, München	D	1903
6	versch. Marmorsäulen	Kreuzgang St Trophime, Arles	F	1100-1400
7	Petit génie funéraire	Musée des Monuments Francais, Paris	F	1600
8	Charita	Porta della Carta, Venedig	I	1450
9	Fortitudo	Porta della Carta, Venedig	I	1450
10	Prudentia	Porta della Carta, Venedig	I	1450
11	Temperanza	Porta della Carta, Venedig	I	1450
12	Barockskulptur	vorm. Theatinerkirche, heute Museum Messina	I	1700
13	Grabmal Rosalie Lasall	Jüdischer Friedhof an der ul. Ślężna, Breslau	PL	1870
14	Grabmal Siegfried Stein	Jüdischer Friedhof an der ul. Ślężna, Breslau	PL	1893
15	Grabmal Toni Bielschowsky	Jüdischer Friedhof an der ul. Ślężna, Breslau	PL	1903
16	Alter Mann Nr. 150	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
17	Amazonin Nr 160	Archangelskoe, Moskau	RUS	20.Jhdt
18	Amerika Nr 126	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
19	Amor& Leda Nr 156	Archangelskoe, Moskau	RUS	1850-1900
20	Antokolsky Grabmal Nr. 183	Archangelskoe, Moskau (Iussupova Grabmal)	RUS	1885
21	Apollo N4.N165	Archangelskoe, Moskau	RUS	20.Jhdt
22	Artaxerxes Nr 130	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
23	Ceres 139	Archangelskoe, Moskau	RUS	1800-1825
24	Diana Nr 53	Archangelskoe, Moskau	RUS	1800-1825
25	Dio Nr. 108	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
26	Flora Nr. 144	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
27	Frau Nr. 158	Archangelskoe, Moskau	RUS	20.Jhdt
28	Herbst (Autumn)	Archangelskoe, Moskau	RUS	19.Jhdt.
29	Herkules Nr. 50	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
30	Hund Nr 20	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
31	Löwe 119	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
32	Löwe 89	Archangelskoe, Moskau	RUS	18.Jhdt
33	Menelaos Nr. 1	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
34	Nero Nr 112	Archangelskoe, Moskau	RUS	Antik
35	Omphana Nr 113	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
36	Pompejus	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
37	Unbek. Frau Nr 131	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
38	Unbek. Mann Nr. 135 vorm. C	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
39	Venus m. Taube Nr. 85	Archangelskoe, Moskau	RUS	Ende 18. Jhdt
40	Winter Nr. 148	Archangelskoe, Moskau	RUS	18/19.Jhdt
41a	Grabmal Shcherbatov	Donskoy Friedhof, Moskau	RUS	1850
41b	Grabmal Shcherbatov	Donskoy Friedhof, Moskau	RUS	1850
42	Grabmal V. Dunin	Donskoy Friedhof, Moskau	RUS	1814
43	Puschkin - Denkmal	Skulpturenpark Moskau	RUS	1990

Nr.	Name	Ort	Land	Entstehungs- zeitraum
44a	Flora	Botaniska Garden, Göteborg	S	1792
44b	Flora	Botaniska Garden, Göteborg	S	1792
45a	Gustav-II-Adolf Eckornamente	Göteborg	S	1850
45b	Gustav-II-Adolf Eckornamente	Göteborg	S	1850
45c	Gustav-II-Adolf Eckornamente	Göteborg	S	1850
46	Justus-von-Liebig -Denkmal	München	D	1883
47	Max-von-Pettenkofer-Denkmal	München	D	1909

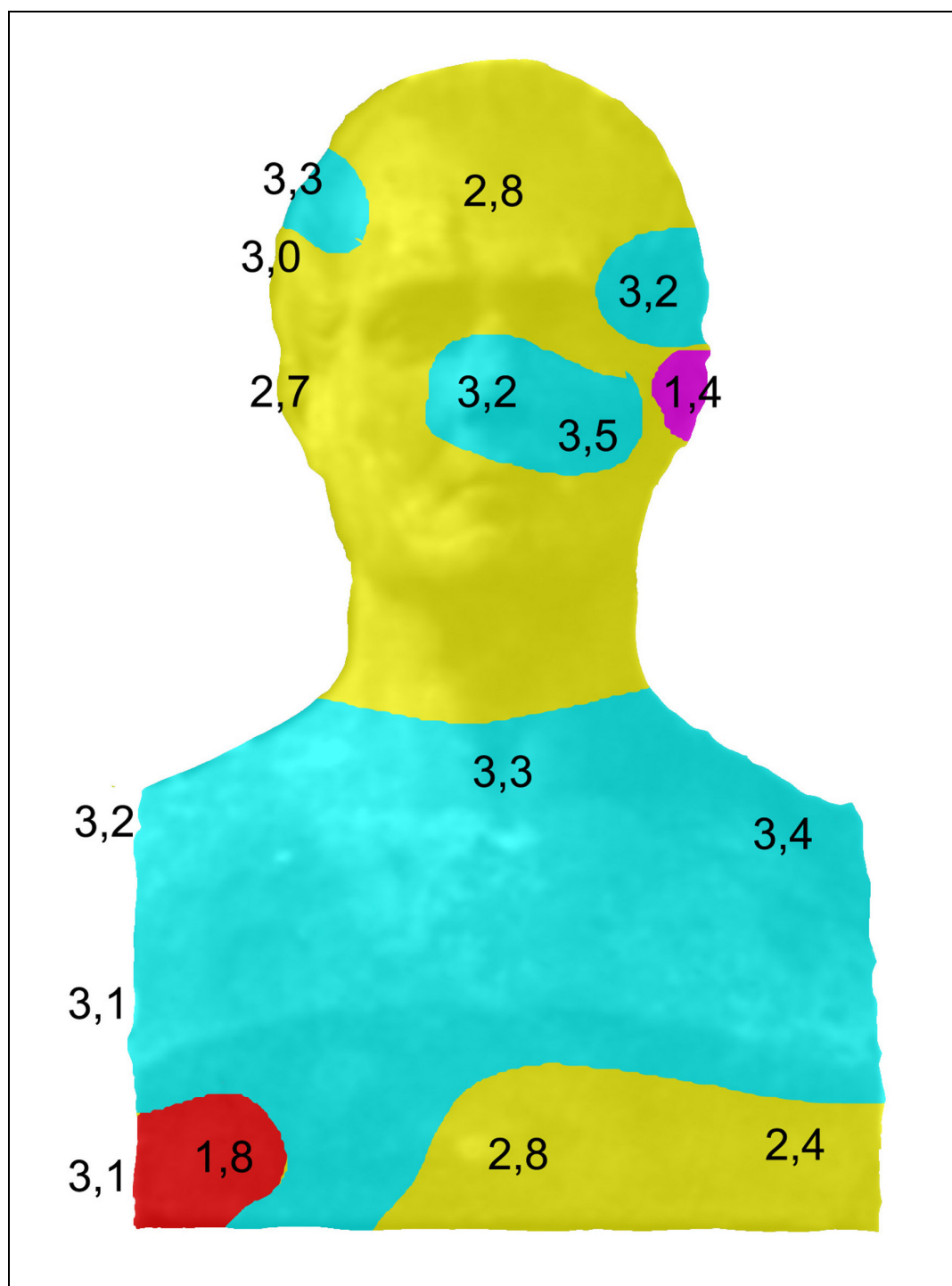
Tabelle 28: Übersicht über die untersuchten Marmorkunstwerke



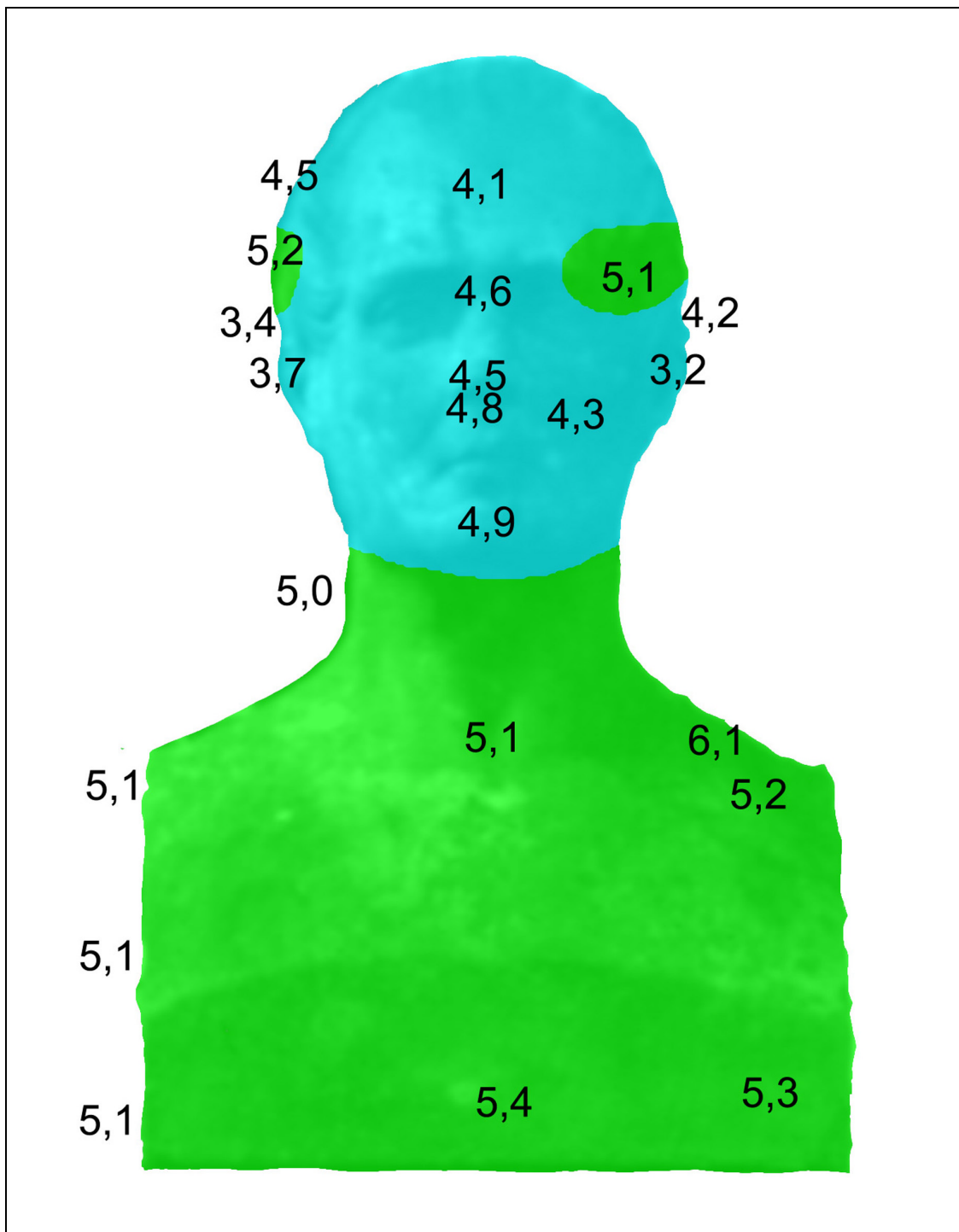
Nr.	1		
Name	Grabmal Ursina Zambail		
Ort	Friedhof St. Maria, Pontresina		
Restaurierung	n.b.		
Land	CH	Entstehung	1894
Untersuchungsdatum	Aug 93	Alter (a)	99
Expositionsindex	0	Material	CM
n	18	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,4	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,4	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,5	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,1	dv_I (%)	48



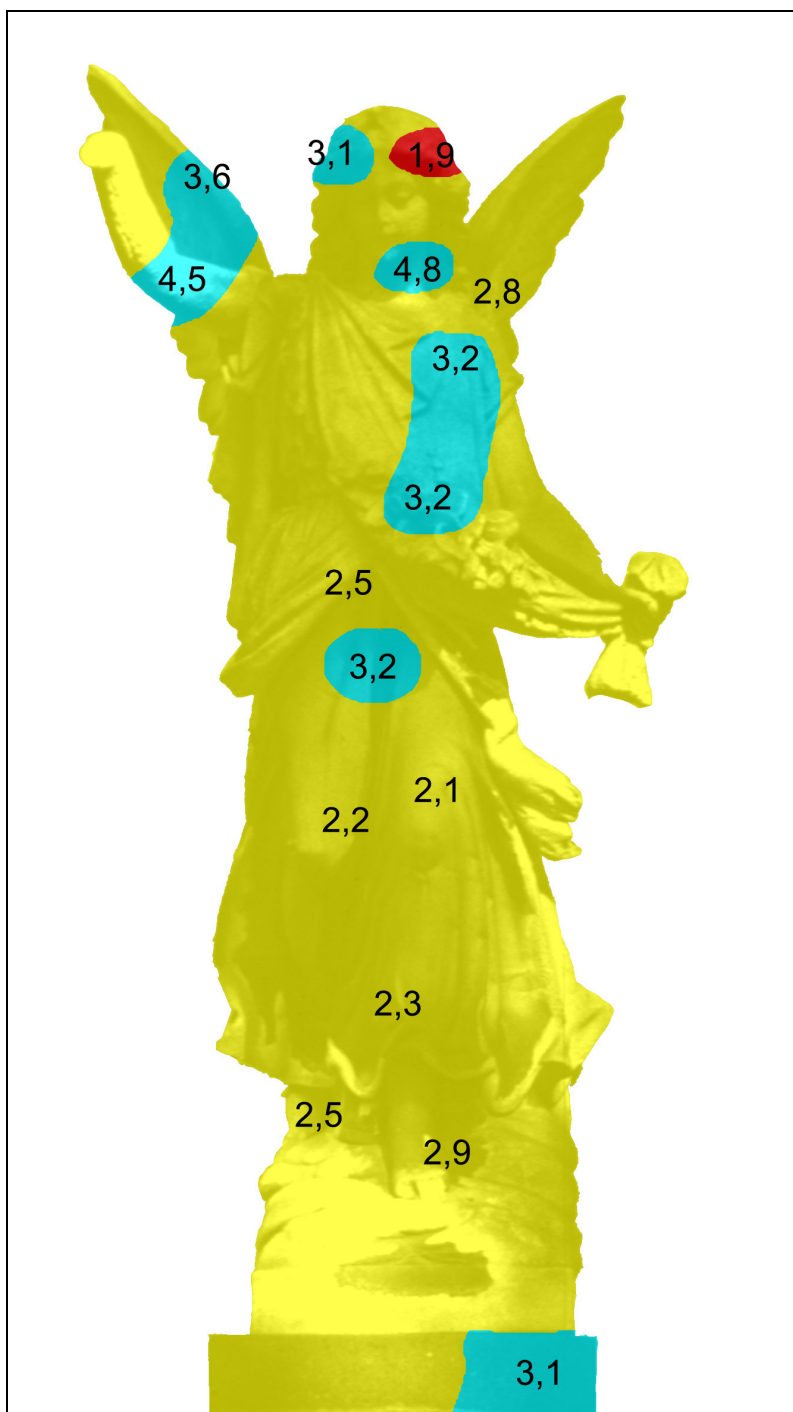
Nr.	2		
Name	Burschenschaftsdenkmal		
Ort	Jena		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1883
Untersuchungsdatum	Mrz 93	Alter (a)	110
Expositionsindex	o	Material	CM
n	40	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,2	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	1,0	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,2	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,2	dv_I (%)	131



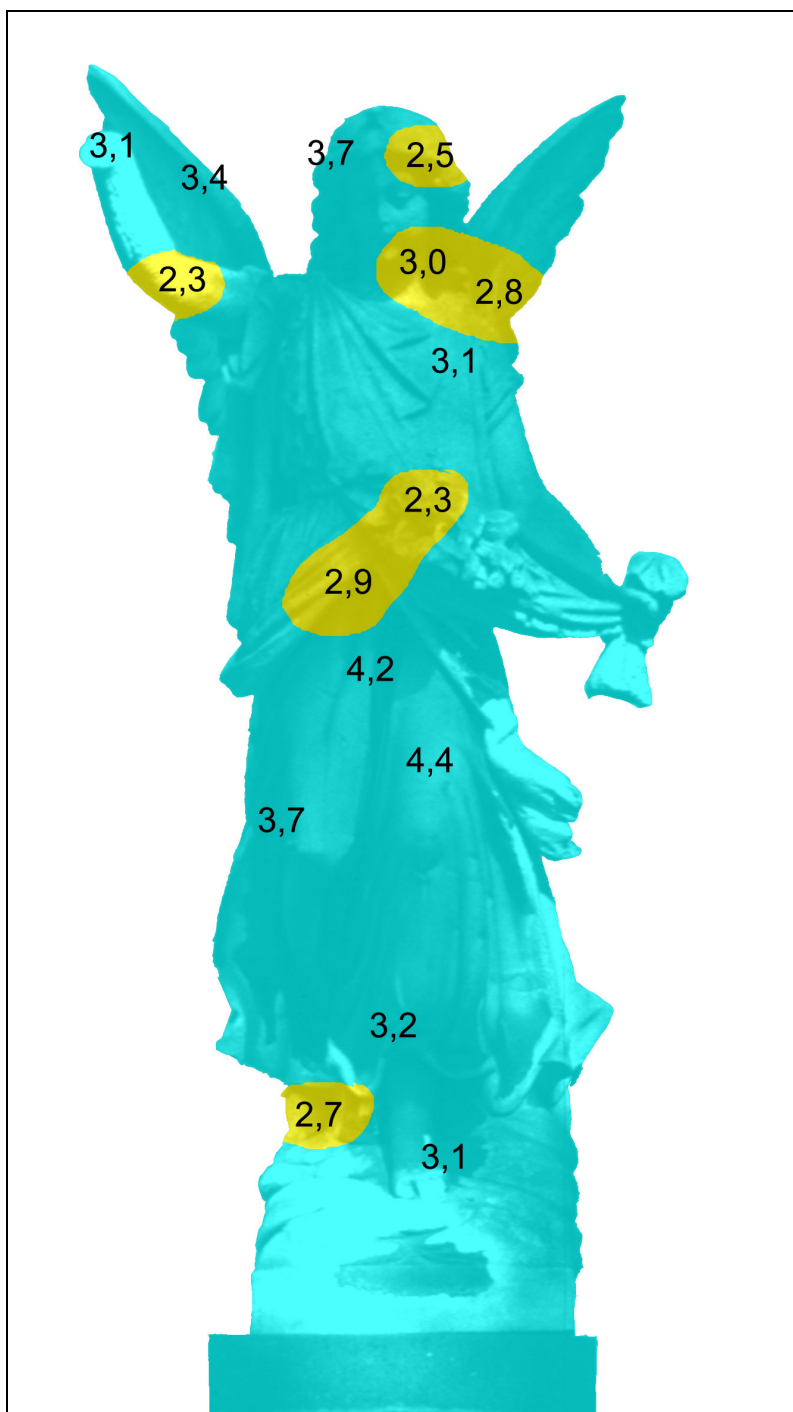
Nr.	3a		
Name	Ernest von Grossi-Denkmal		
Ort	Sendlinger Torplatz, München		
Restaurierung	konserviert (1999) Acrylharzvolltränkung		
Land	D	Entstehung	1831
Untersuchungsdatum	Jan 98	Alter (a)	167
Expositionsindex	o	Material	CM
n	23	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	2,9	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,4	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	3,5	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,1	dv_I (%)	72



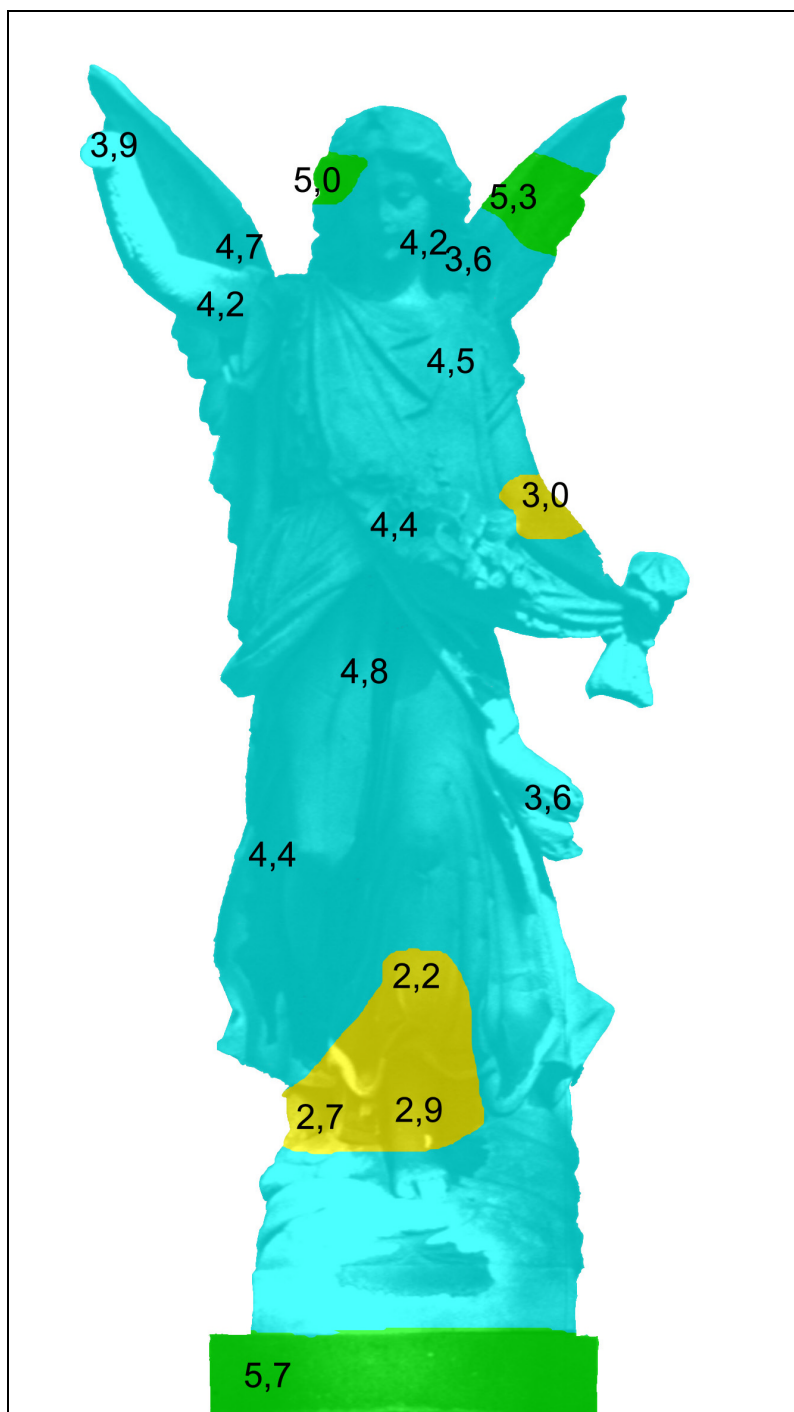
Nr.	3b		
Name	Ernest von Grossi-Denkmal		
Ort	Sendlinger Torplatz, München		
Restaurierung	konserviert (1999) Acrylharzvolltränkung		
Land	D	Entstehung	1831
Untersuchungsdatum	Okt 99	Alter (a)	168
Expositionsindex	o	Material	CM
n	22	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,7	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,2	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	6,1	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,9	dv_I (%)	62



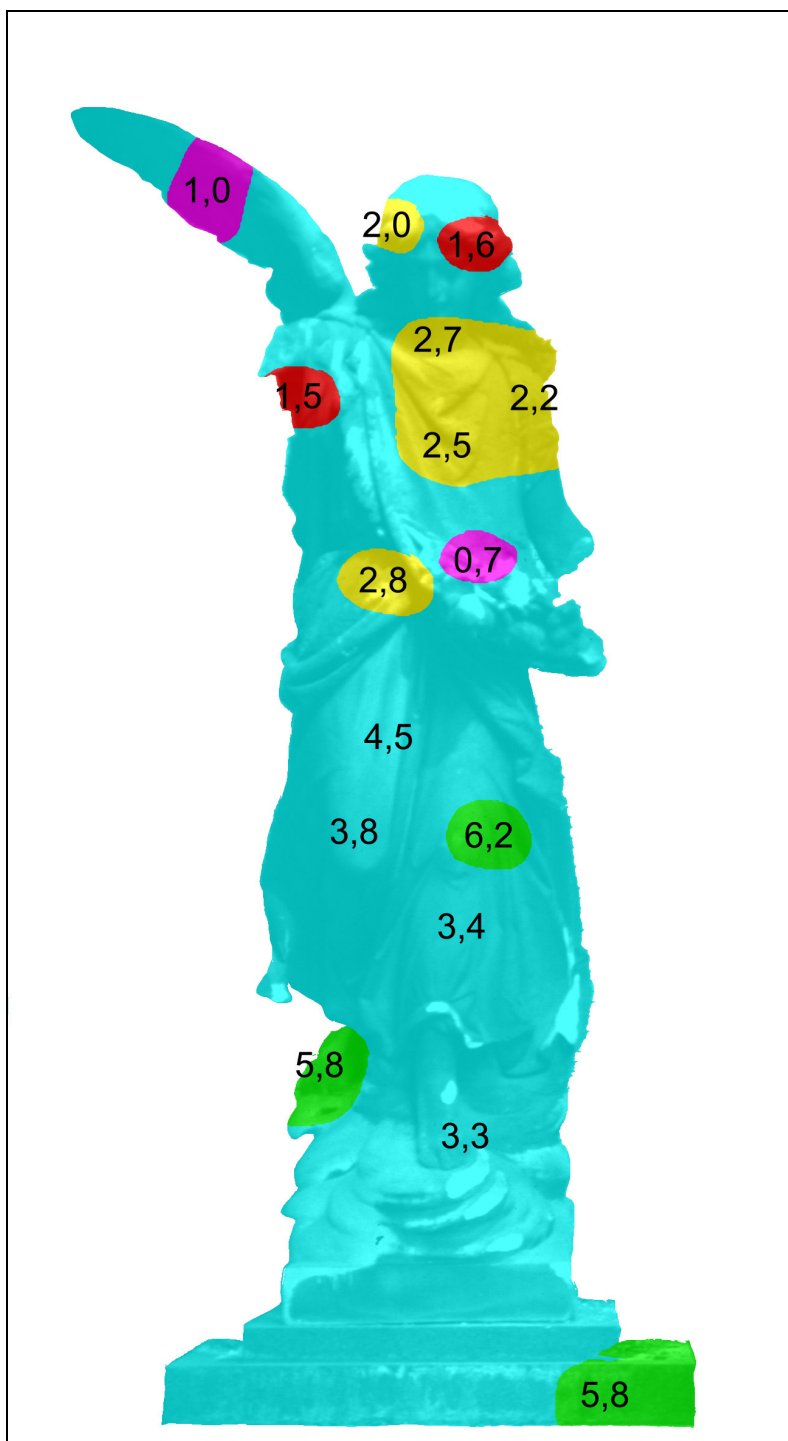
4aNr.	4a		
Name	Grabmal Greif		
Ort	Alter Südfriedhof, München		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1886
Untersuchungsdatum	Mai 92 □	Alter (a)	106
Expositionsindex	o	Material	CM
n	15	dv SK	2
v _{I avg} (km/s)	2,9	SK _{avg}	2
v _{I min} (km/s)	2,0	SK _{min}	3
v _{I max} (km/s)	4,9	SK _{max}	1
dv _I (km/s)	2,9	dv _I (%)	100



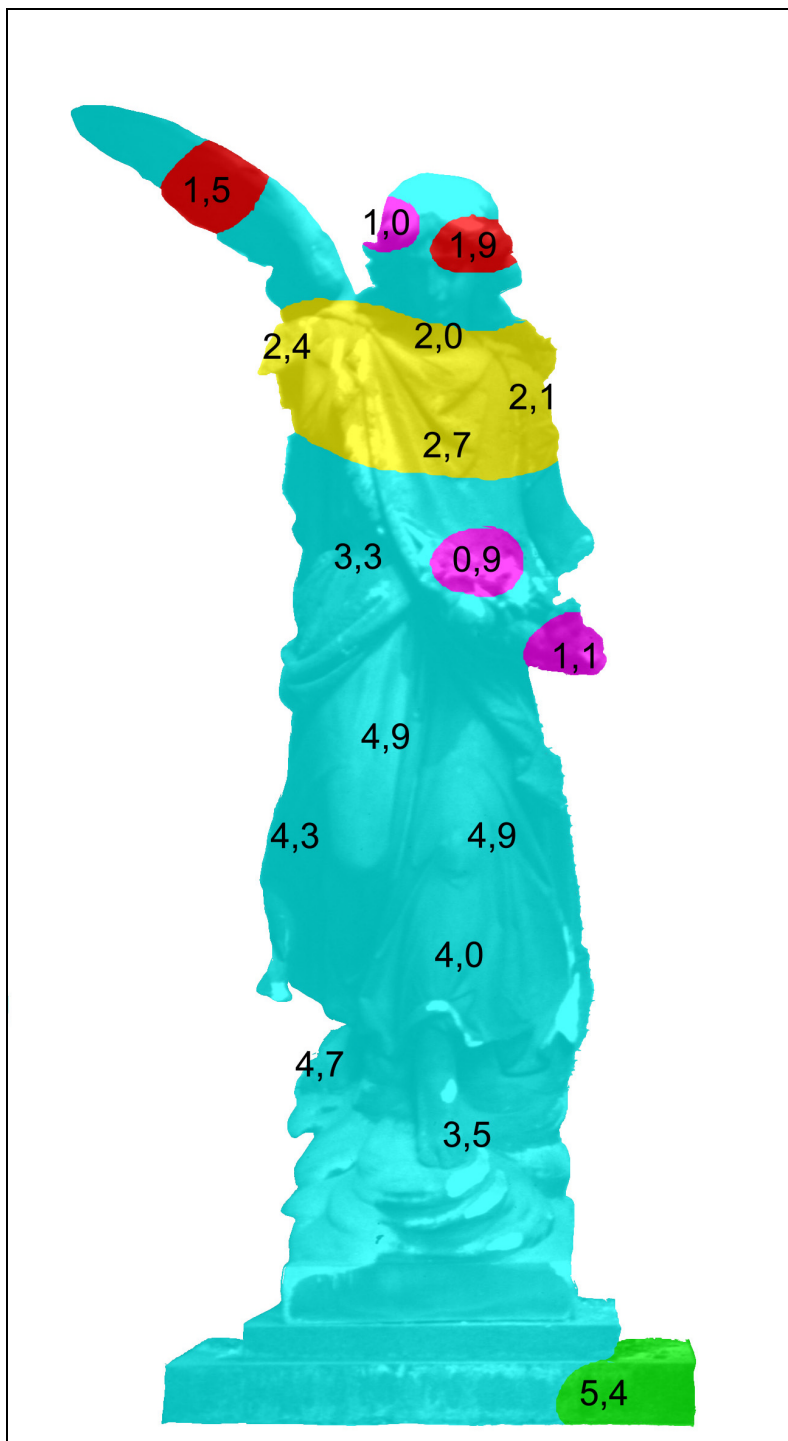
Nr.	4b		
Name	Grabmal Greif		
Ort	Alter Südfriedhof, München		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1886
Untersuchungsdatum	Nov. 94	Alter (a)	108
Expositionsindex	0	Material	CM
n	16	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,1	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,3	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,4	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,1	dv_I (%)	68



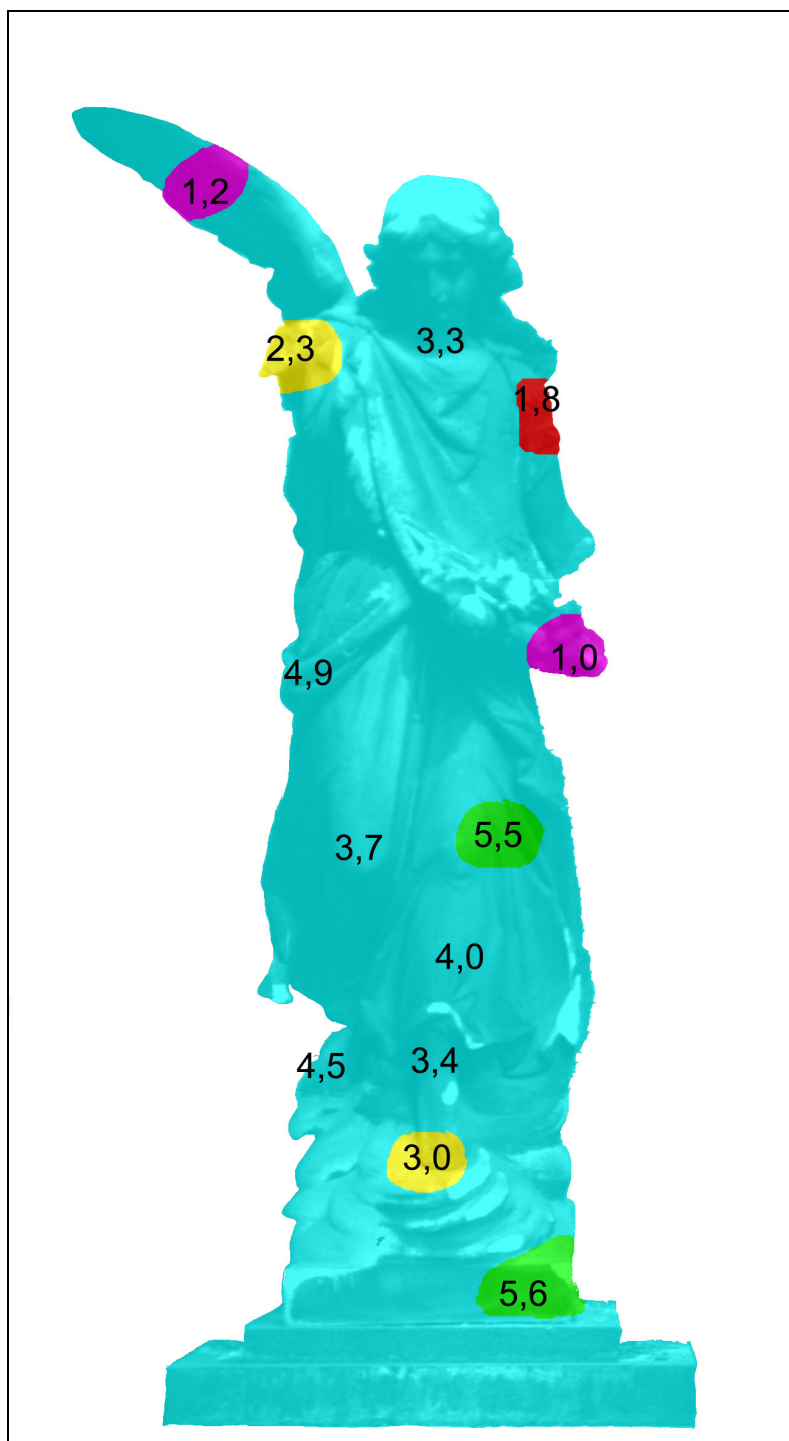
Nr.	4c		
Name	Grabmal Greif		
Ort	Alter Südfriedhof, München		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1886
Untersuchungsdatum	Nov 99	Alter (a)	113
Expositionsindex	0	Material	CM
n	18	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,9	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	0,7	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,3	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,6	dv_I (%)	118



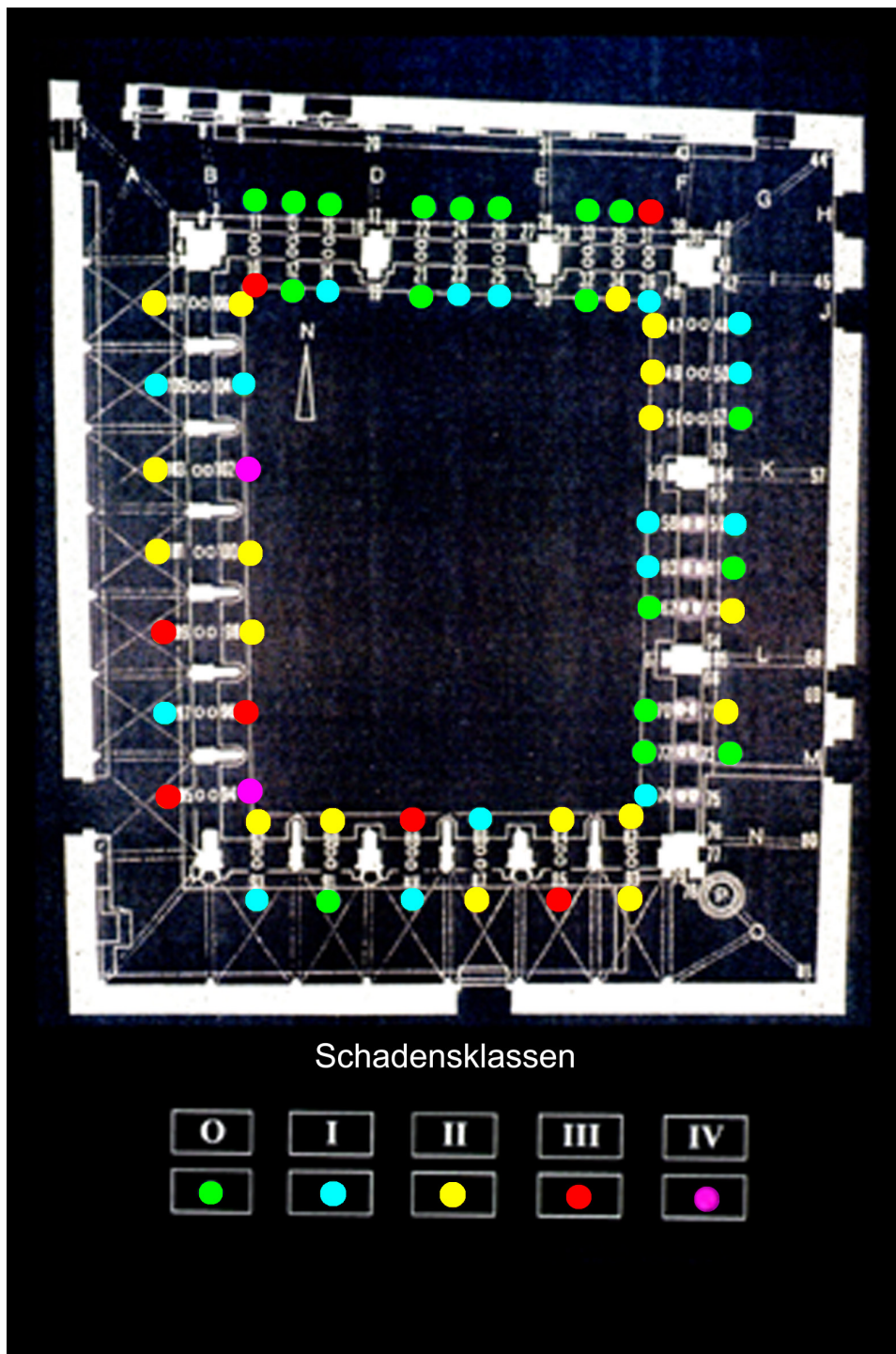
Nr.	5a		
Name	Grabmal Muschler		
Ort	Alter Südfriedhof, München		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1903
Untersuchungsdatum	Mai 92	Alter (a)	89
Expositionsindex	g	Material	CM
n	16	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,2	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	0,7	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	6,2	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	5,5	dv_I(%)	172



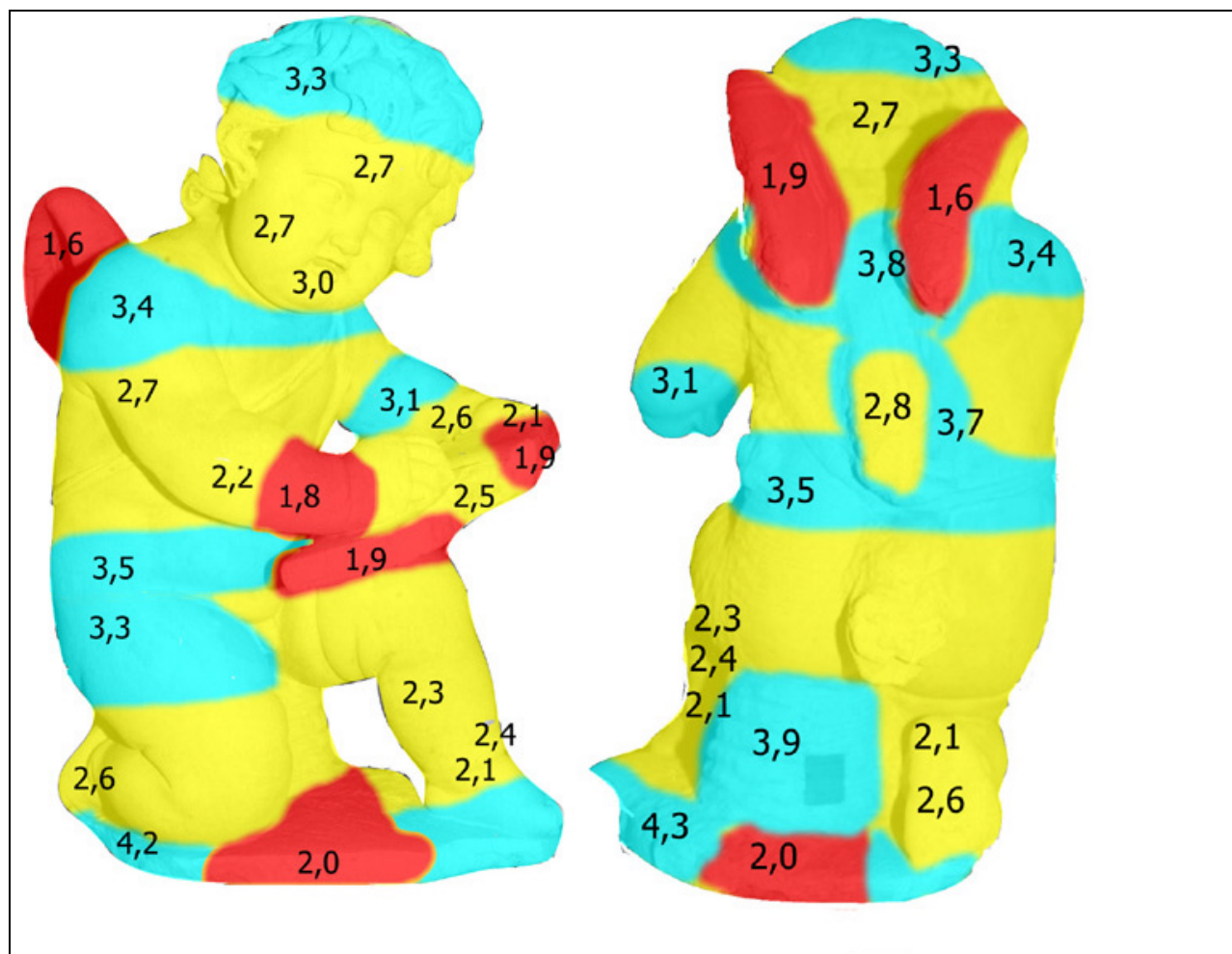
Nr.	5b		
Name	Grabmal Muschler		
Ort	Alter Südfriedhof, München		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1903
Untersuchungsdatum	Okt 94	Alter (a)	91
Expositionsindex	g	Material	CM
n	18	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,1	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	0,9	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,4	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,5	dv_I (%)	145



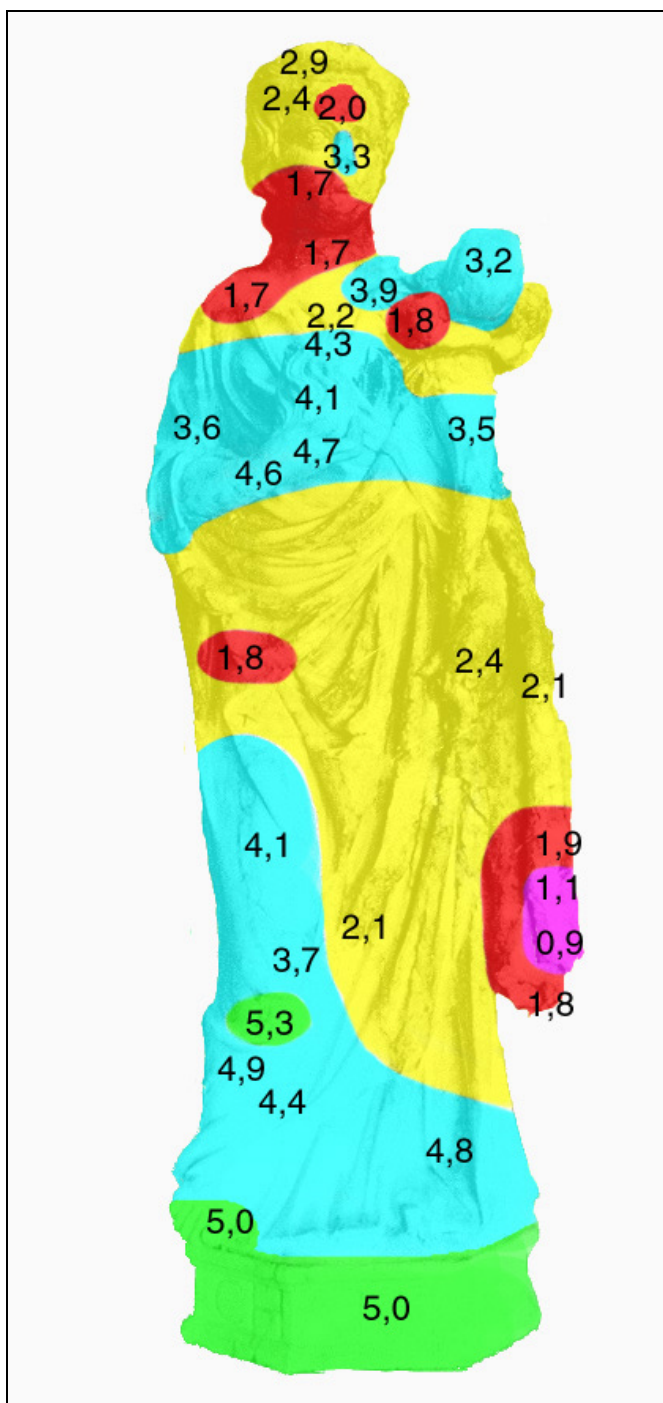
Nr.	5c		
Name	Grabmal Muschler		
Ort	Alter Südfriedhof, München		
Restaurierung	n.b.		
Land	D	Entstehung	1903
Untersuchungsdatum	Nov 99	Alter (a)	96
Expositionsindex	g	Material	CM
n	14	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,4	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	1,0	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,6	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,6	dv_I (%)	135



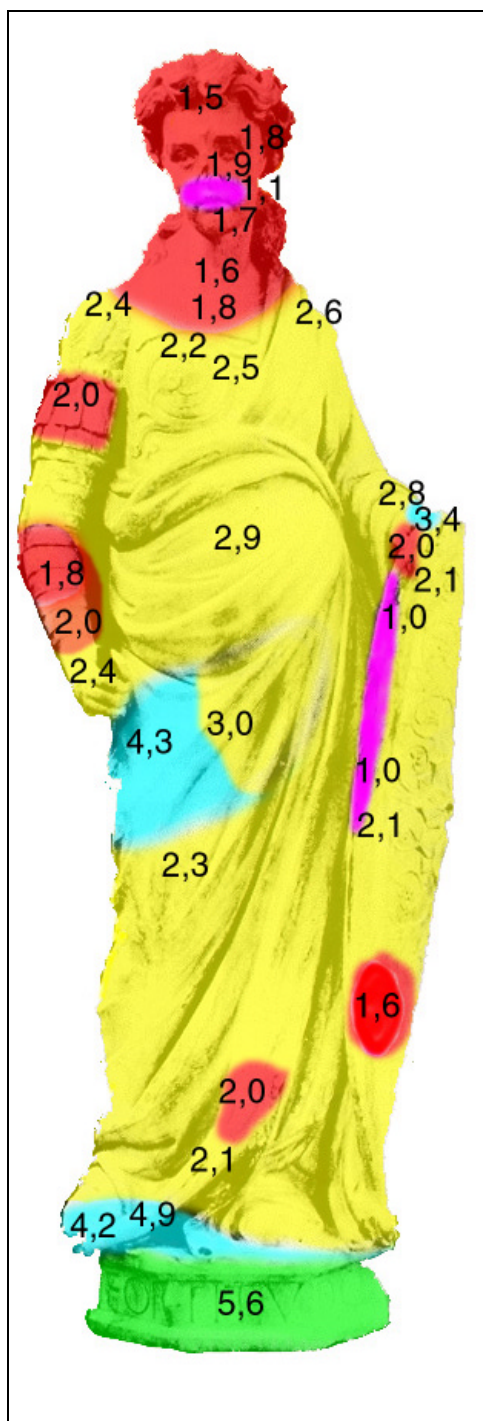
Nr.	6		
Name	verschiedene Marmorsäulen		
Ort	Kreuzgang St. Trophime, Arles		
Restaurierung	n.b.		
Land	F	Entstehung	1100-1400
Untersuchungsdatum	Sep 92	Alter (a)	800
Expositionsindex	g	Material	verschiedene Marmore
n	248	dv SK	4
v _{I avg} (km/s)	3,8	SK _{avg}	1
v _{I min} (km/s)	0,7	SK _{min}	4
v _{I max} (km/s)	6,5	SK _{max}	0
dv _I (km/s)	5,8	dv _I (%)	153



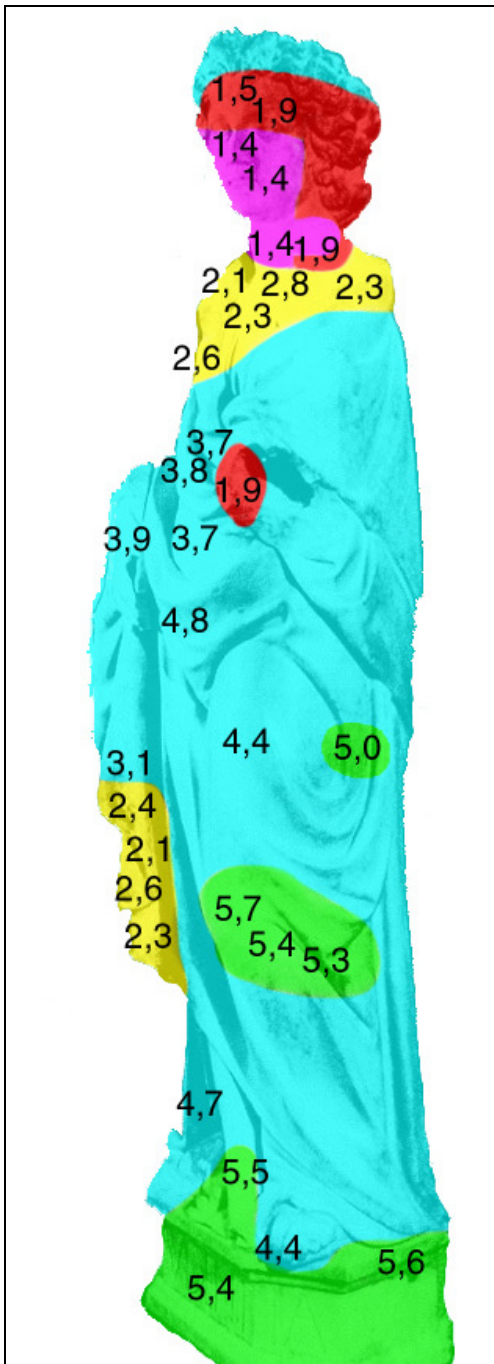
Nr.	7		
Name	Petit génie funéraire		
Ort	Musée des Monuments Français, Paris		
Restaurierung	n.b.		
Land	F	Entstehung	1600
Untersuchungsdatum	Feb 00	Alter (a)	400
Expositionsindex	m	Material	CM
n	29	dv SK	2
$v_{I\,avg}$ (km/s)	2,7	SK _{avg}	2
$v_{I\,min}$ (km/s)	1,5	SK _{min}	3
$v_{I\,max}$ (km/s)	4,2	SK _{max}	1
dv _I (km/s)	2,7	dv _I (%)	100



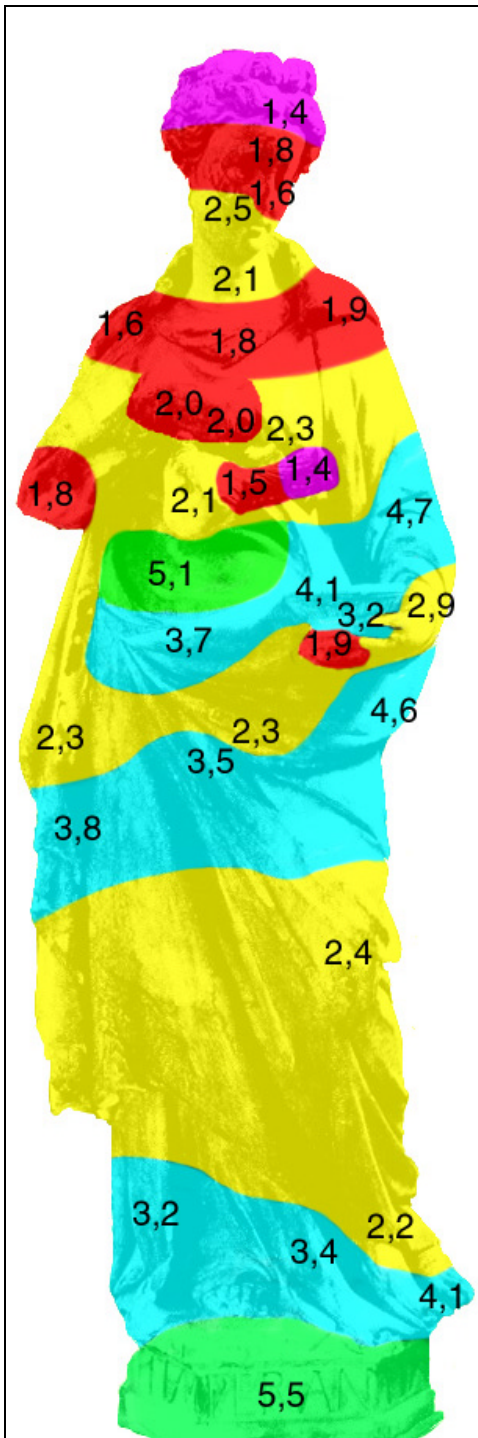
Nr.	8		
Name	Caritas		
Ort	Porta della Carta, Venedig		
Restaurierung	konserviert (1976-79)		
Land	I	Entstehung	1450
Untersuchungsdatum	Apr 00	Alter (a)	550
Expositionsindex	g	Material	CM
n	33	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,1	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	0,9	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,3	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,4	dv_I (%)	141



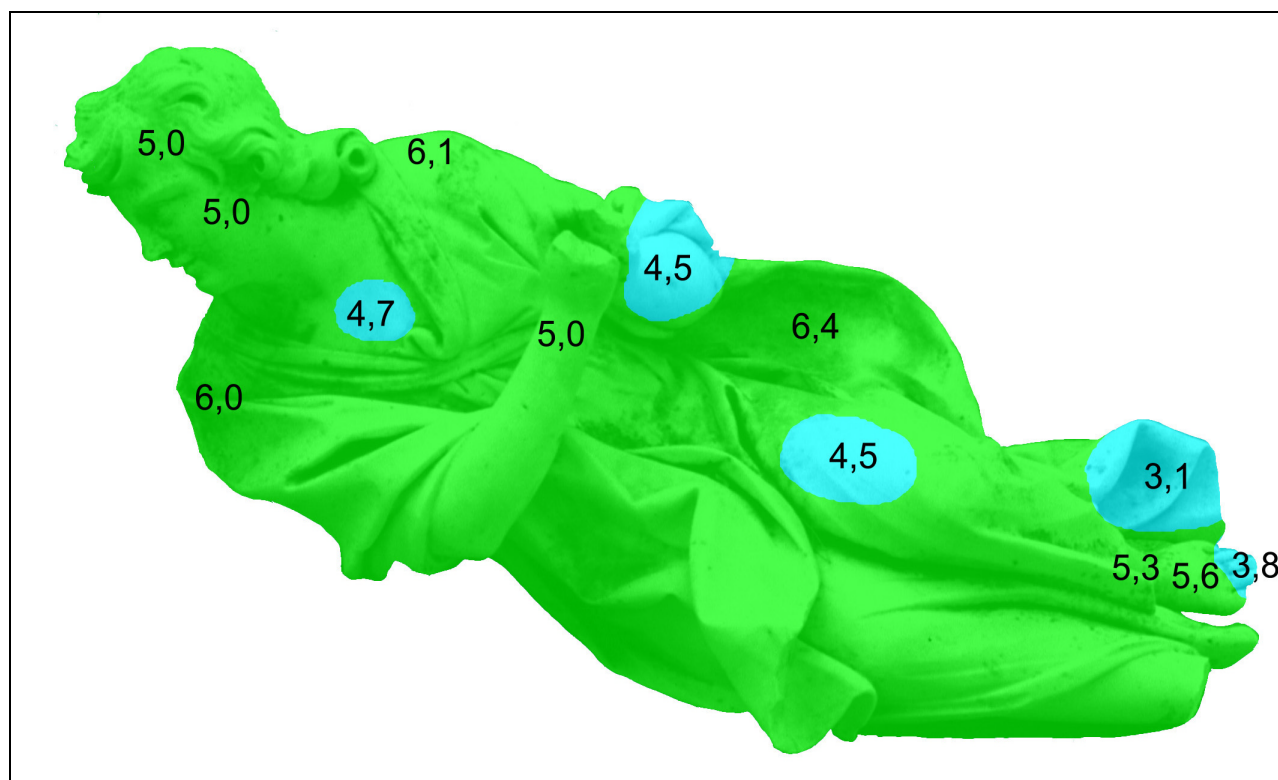
Nr.	9		
Name	Fortitudo		
Ort	Porta della Carta, Venedig		
Restaurierung	konserviert (1976-79)		
Land	I	Entstehung	1450
Untersuchungsdatum	Apr 00	Alter (a)	550
Expositionsindex	g	Material	CM
n	32	dv_{SK}	4
$v_{I\,avg}$ (km/s)	2,4	SK_{avg}	2
$v_{I\,min}$ (km/s)	1,0	SK_{min}	4
$v_{I\,max}$ (km/s)	5,6	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,6	dv_I (%)	192



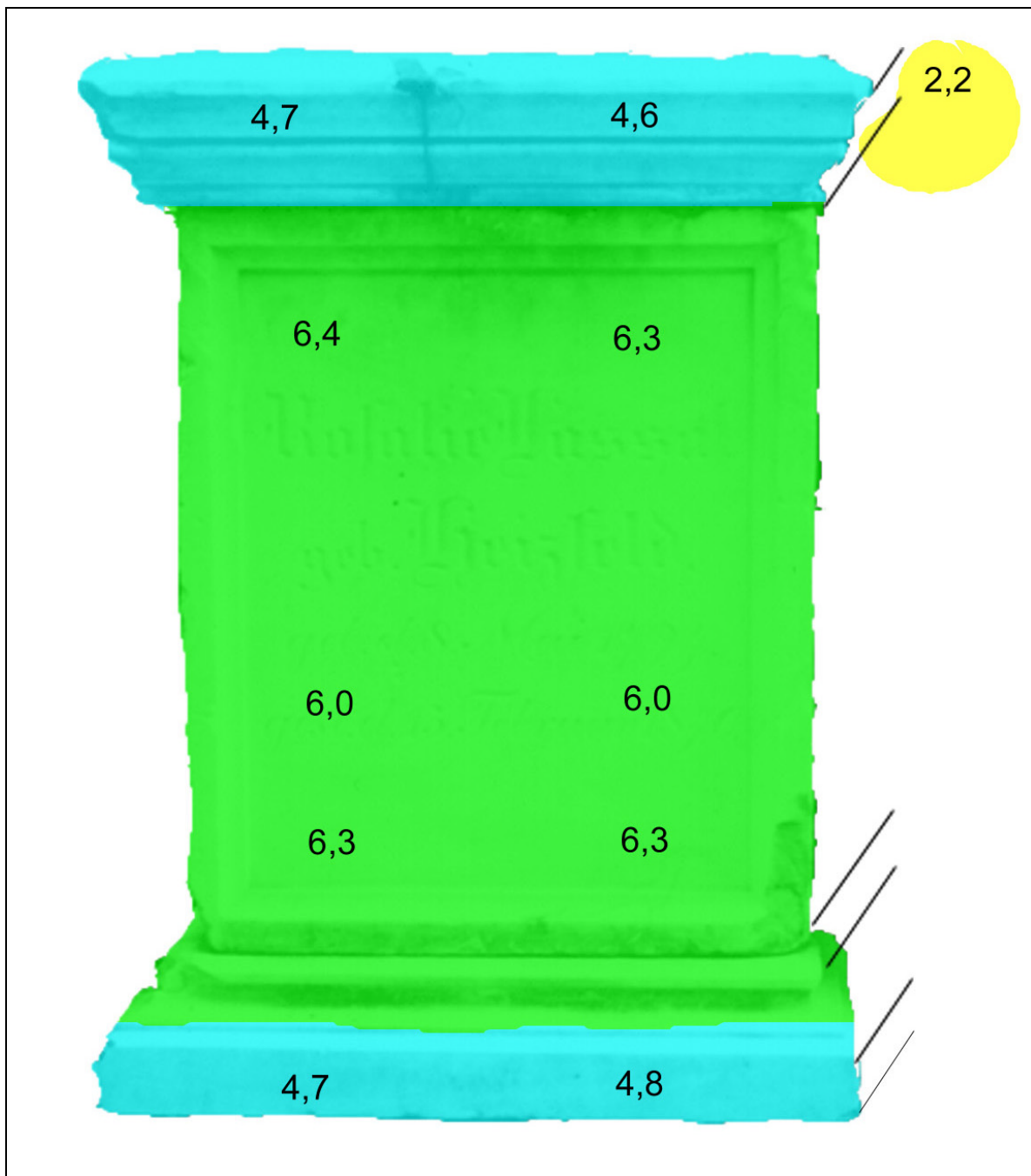
Nr.	10		
Name	Prudentia		
Ort	Porta della Carta, Venedig		
Restaurierung	konserviert (1976-79)		
Land	l	Entstehung	1450
Untersuchungsdatum	Apr 00	Alter (a)	550
Expositionsindex	g	Material	CM
n	31	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	3,3	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	1,4	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,7	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,3	dv_I (%)	129



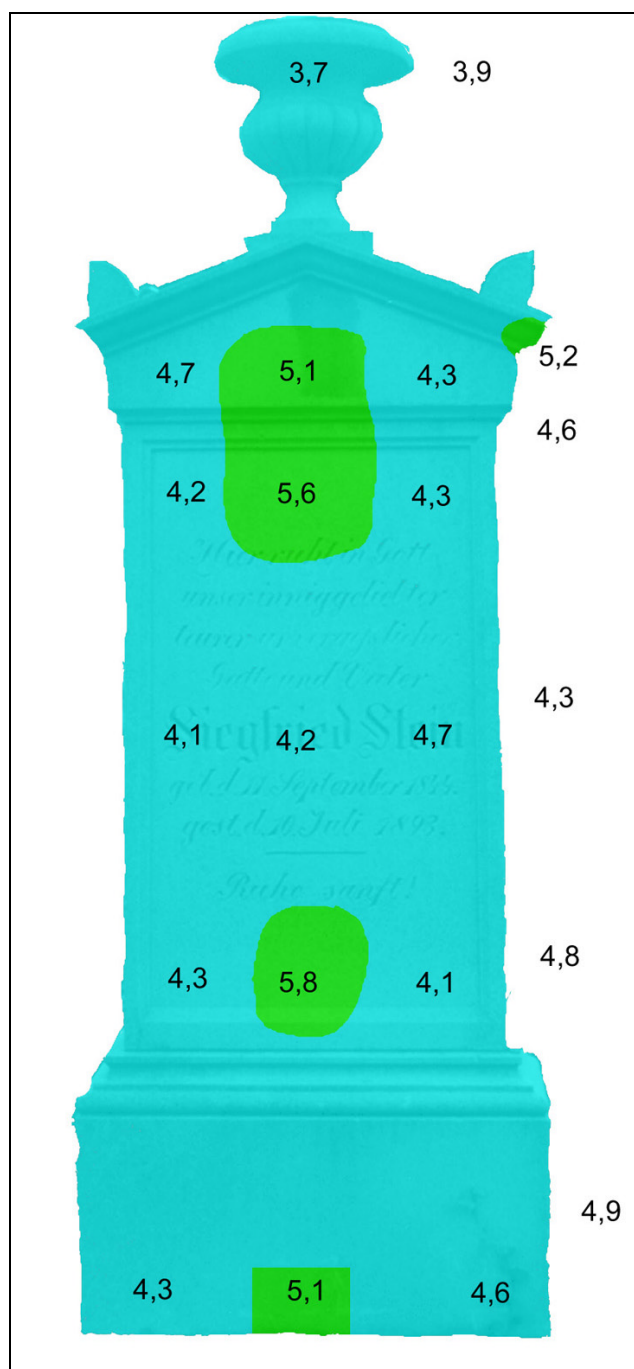
Nr.	11		
Name	Temperantia		
Ort	Porta della Carta, Venedig		
Restaurierung	konserviert (1976-79)		
Land	I	Entstehung	1450
Untersuchungsdatum	Apr 00	Alter (a)	550
Expositionsindex	g	Material	CM
n	33	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	2,7	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,4	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,5	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,1	dv_I (%)	148



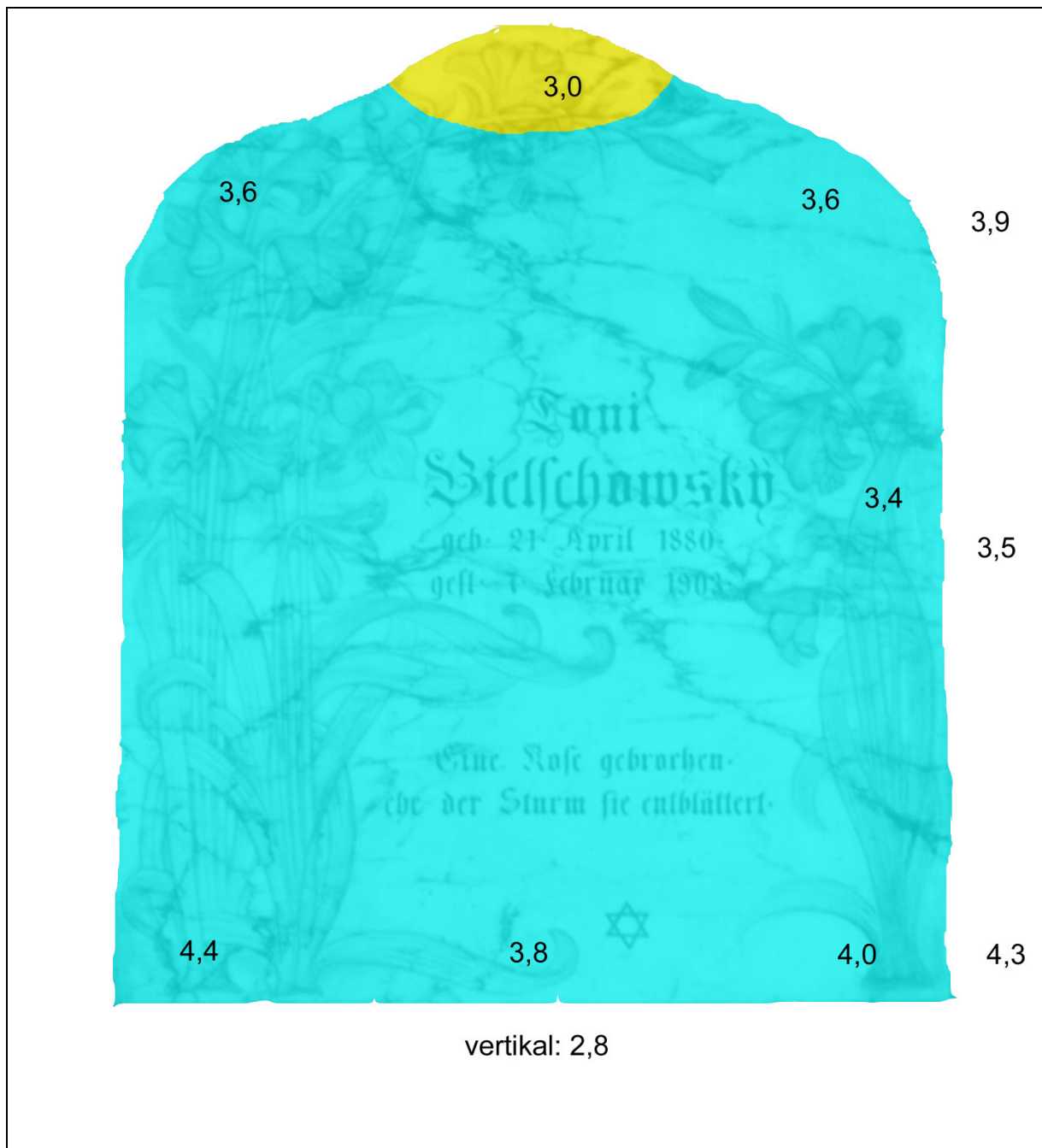
Nr.	12		
Name	Barockskulptur		
Ort	Museum Messina, vormals Theatinerkirche Messina		
Restaurierung	Exposition außen seit 1908		
Land	I	Entstehung	1700
Untersuchungsdatum	Sept 92	Alter (a)	292
Expositionsindex	m	Material	CM
n	14	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	5,0	SK_{avg}	0
v_{I min} (km/s)	3,1	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	6,4	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	3,3	dv_I (%)	66



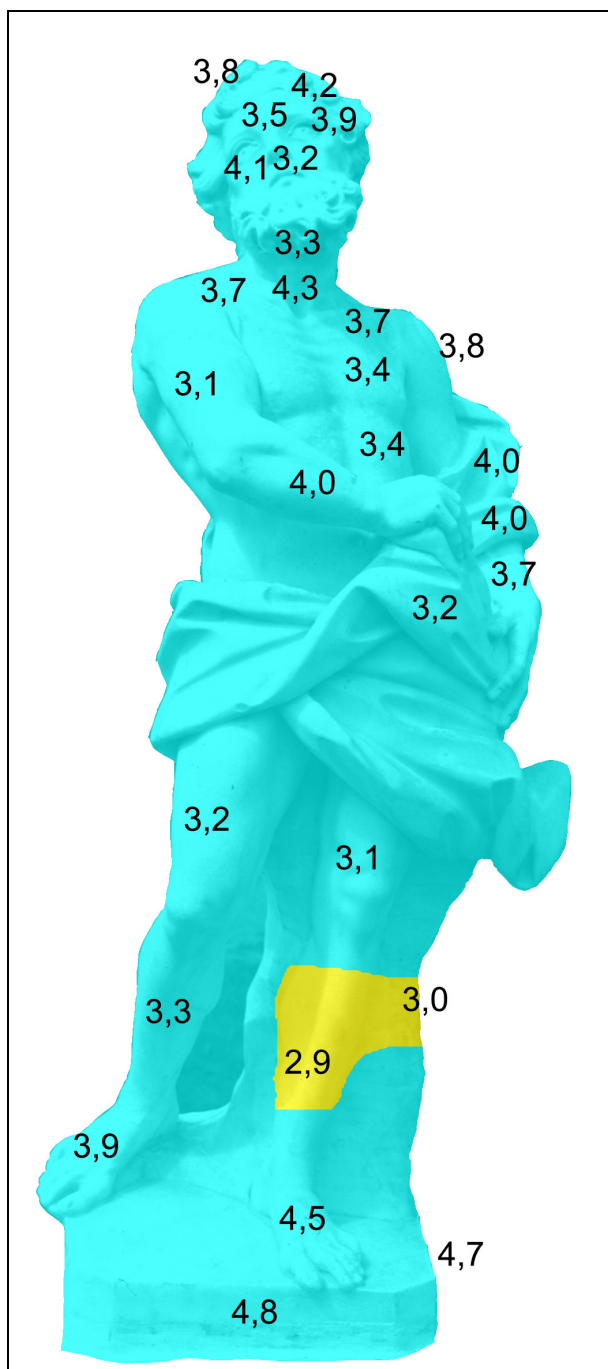
Nr.	13		
Name	Grabmal Rosalie Lasall		
Ort	Jüdischer Friedhof an der ul. Ślężna, Breslau		
Restaurierung	n.b.		
Land	PL	Entstehung	1870
Untersuchungsdatum	Sept 94	Alter (a)	124
Expositionsindex	g	Material	CM
n	18	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	5,4	SK_{avg}	0
v_{I min} (km/s)	2,2	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	6,3	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	4,1	dv_I (%)	76



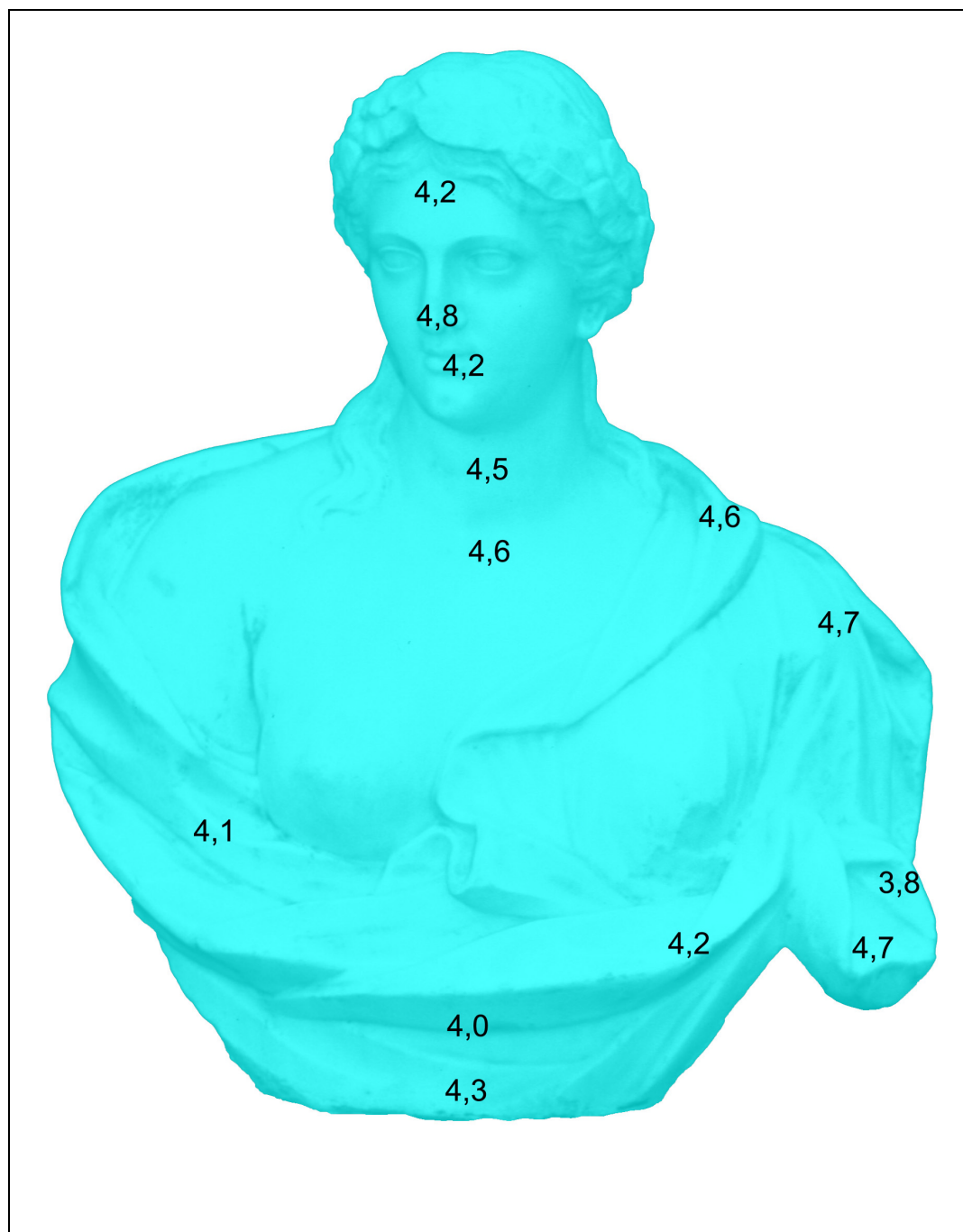
Nr.	14		
Name	Grabmal Siegfried Stein		
Ort	Jüdischer Friedhof an der ul. Ślężna, Breslau		
Restaurierung	n.b.		
Land	PL	Entstehung	1893
Untersuchungsdatum	Sept 94	Alter (a)	101
Expositionsindex	0	Material	Kunzendorfer Marmor
n	22	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,6	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,7	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,2	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	1,5	dv_I (%)	33



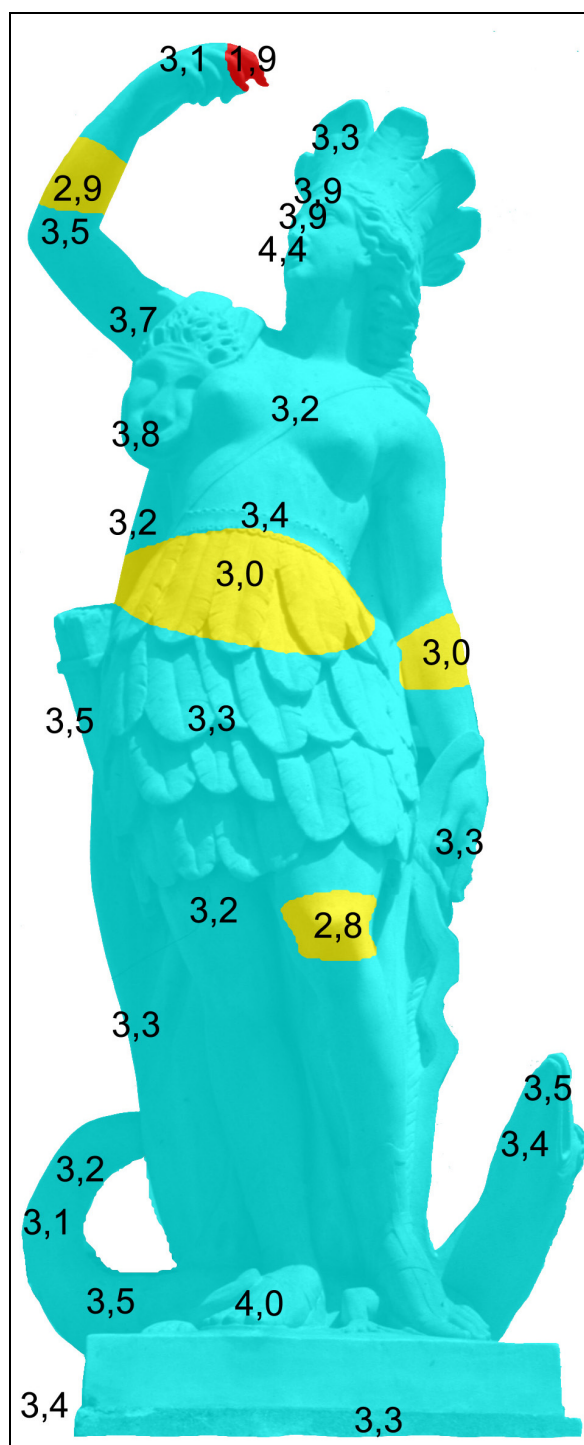
Nr.	15		
Name	Grabmal Toni Bielschowsky		
Ort	Jüdischer Friedhof an der ul. Ślężna, Breslau		
Restaurierung	konserviert (1994)		
Land	PL	Entstehung	1903
Untersuchungsdatum	Sept 94	Alter (a)	91
Expositionsindex	n	Material	feinkörniger Marmor, venato
n	11	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,7	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,8	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,4	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,6	dv_I (%)	43



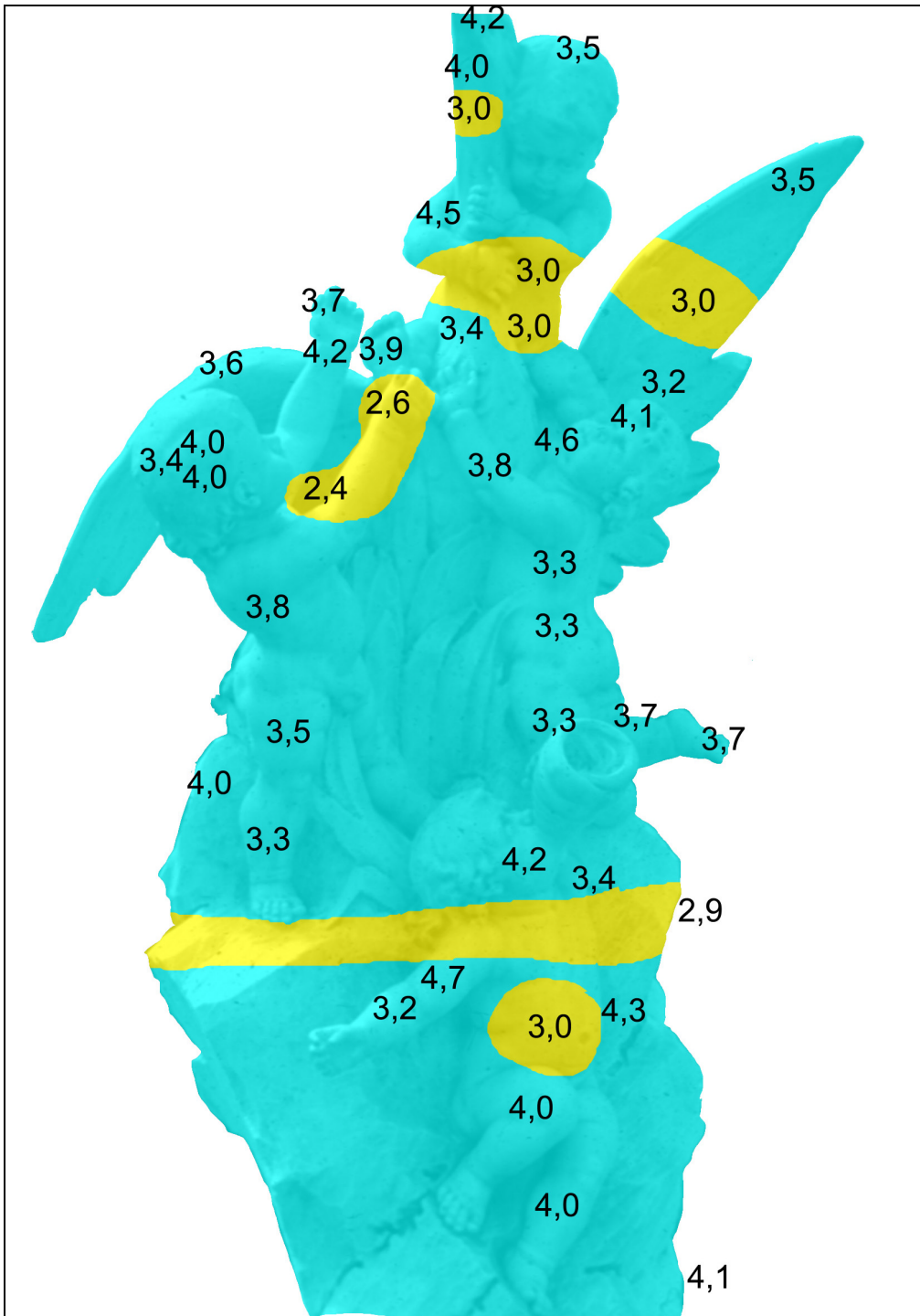
Nr.	16		
Name	Alter Mann Nr. 150		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jh
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	o	Material	CM
n	29	dv SK	1
$v_{I\text{ avg}}$ (km/s)	3,7	SK_{avg}	1
$v_{I\text{ min}}$ (km/s)	2,9	SK_{min}	2
$v_{I\text{ max}}$ (km/s)	4,8	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,9	dv_I (%)	51



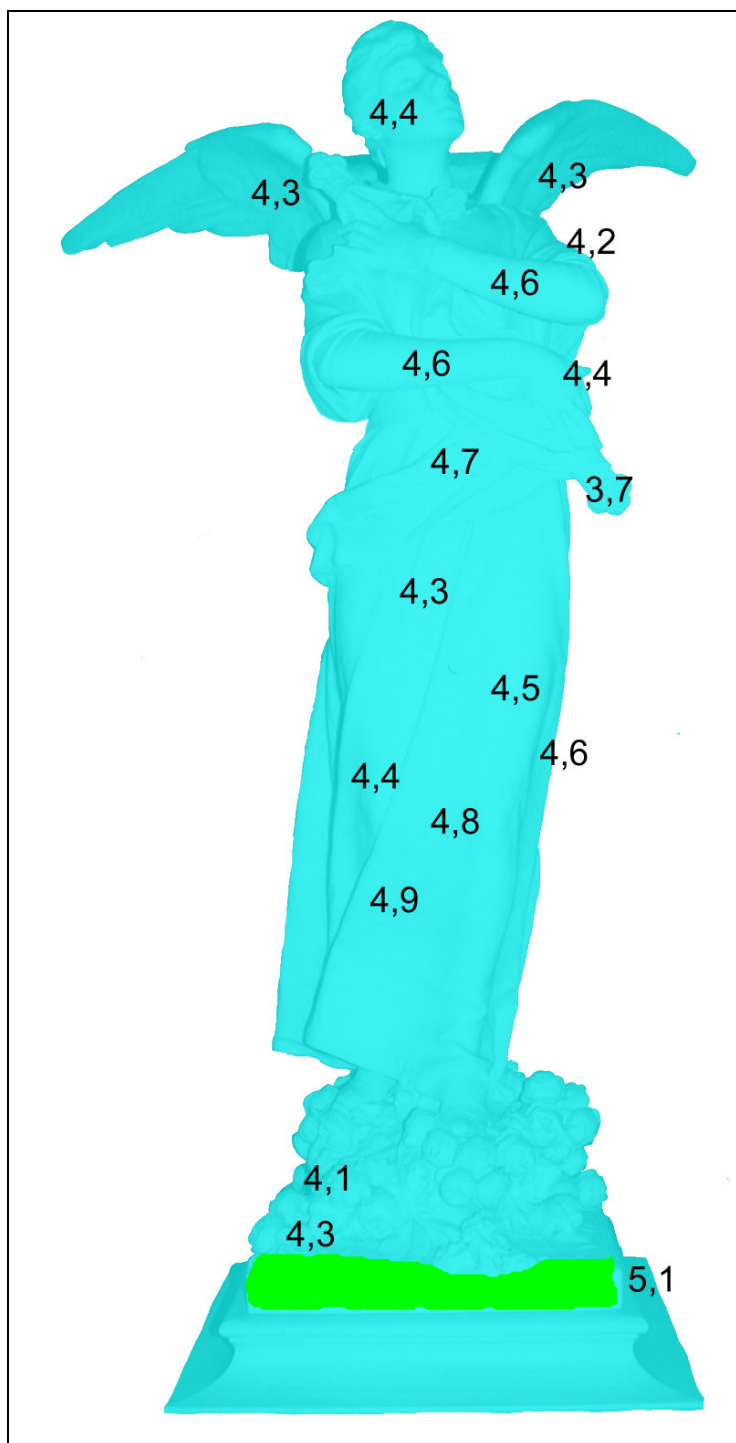
Nr.	17		
Name	Amazonin Nr. 160		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	20. Jhdt.
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	20
Expositionsindex	o	Material	CM
n	13	dv SK	0
$v_{I\text{ avg}}$ (km/s)	4,4	SK_{avg}	1
$v_{I\text{ min}}$ (km/s)	3,8	SK_{min}	1
$v_{I\text{ max}}$ (km/s)	4,8	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,0	dv_I (%)	23



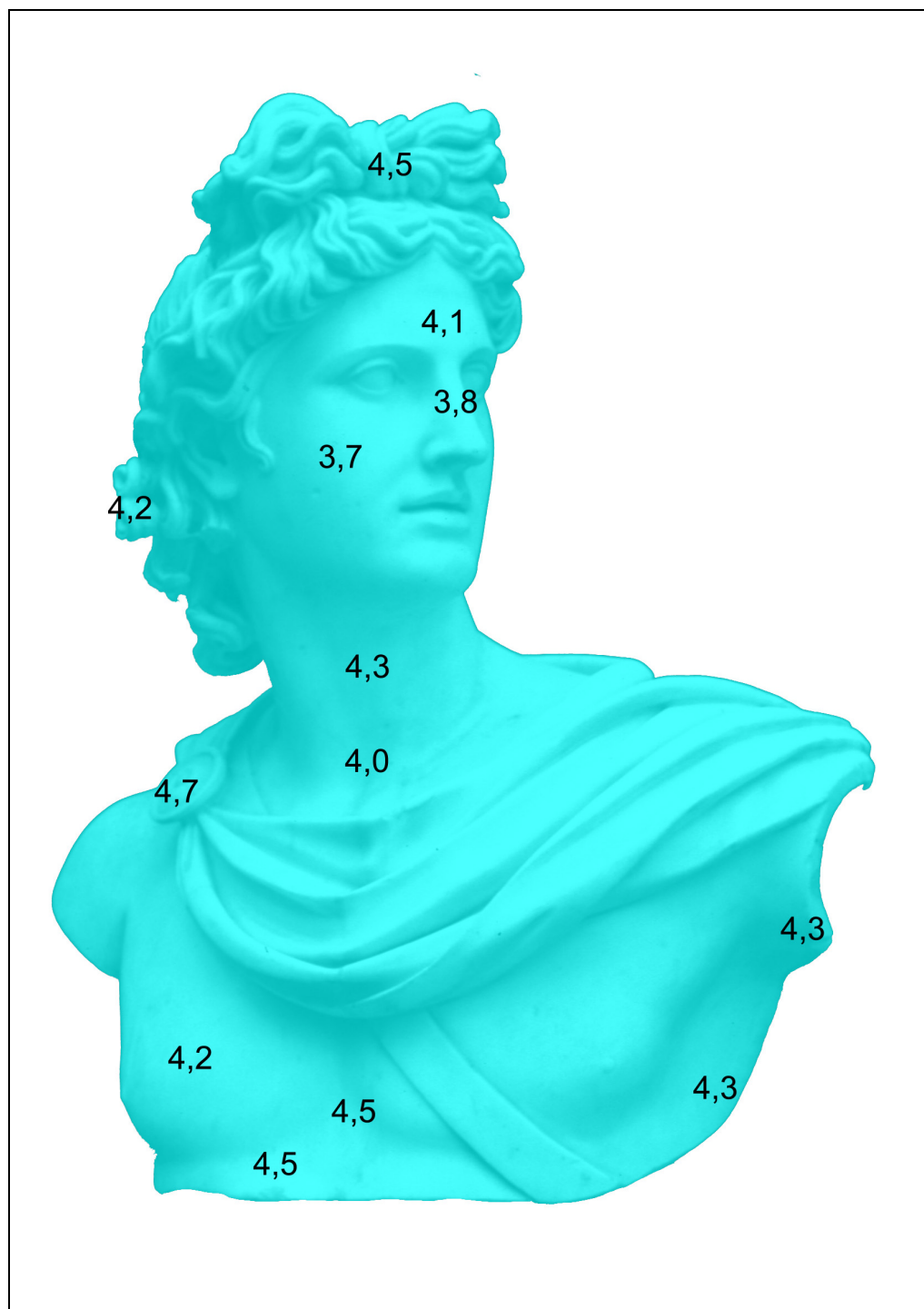
Nr.	18		
Name	Amerika Nr. 126		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	0	Material	CM
n	30	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	3,2	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	1,9	SK_{min}	3
v_{I max} (km/s)	3,8	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,8	dv_I (%)	56



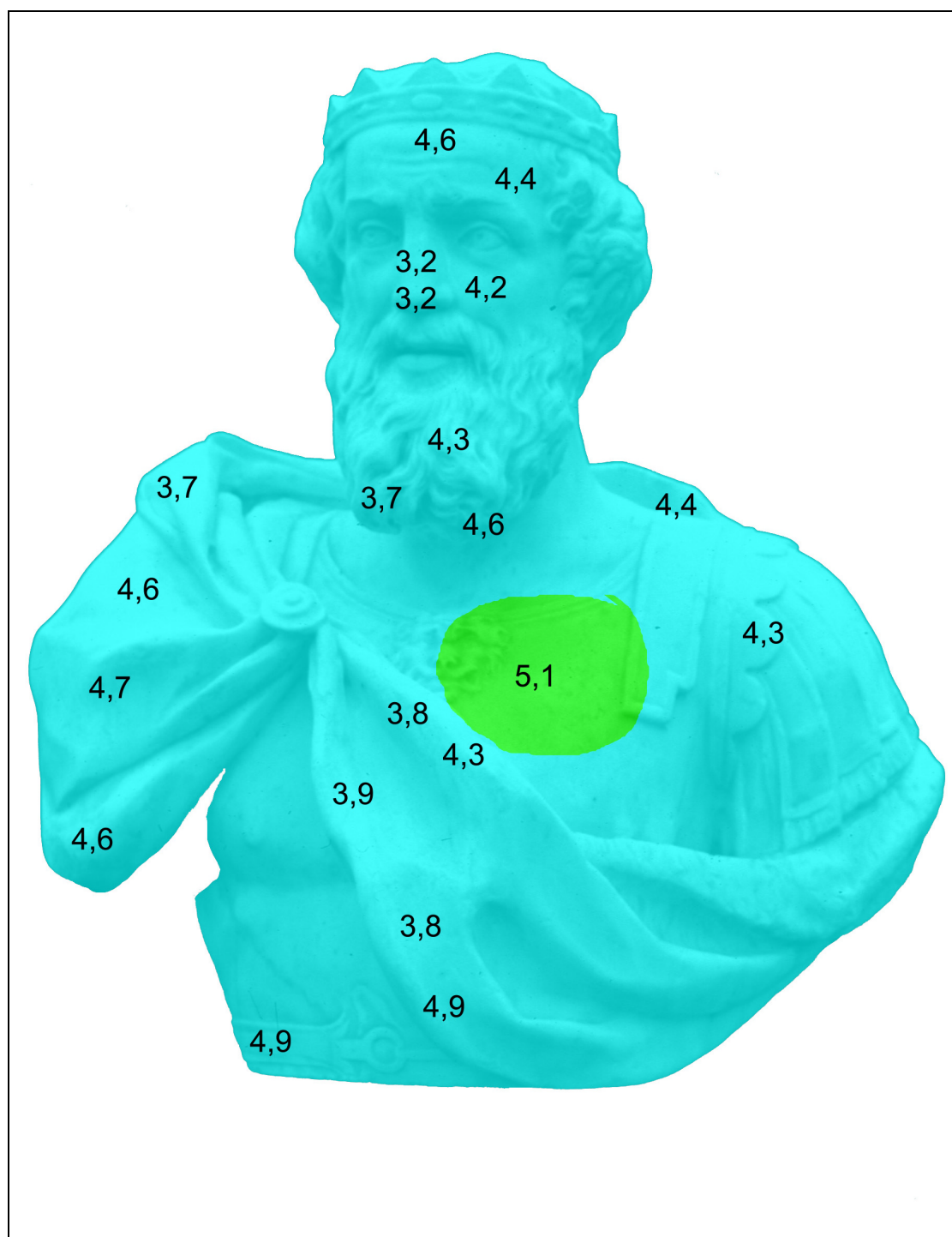
Nr.	19		
Name	Amor & Leda Nr. 156		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	1850-1900
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	150
Expositionsindex	o	Material	CM
n	34	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,6	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,4	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,7	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,3	dv_I (%)	62



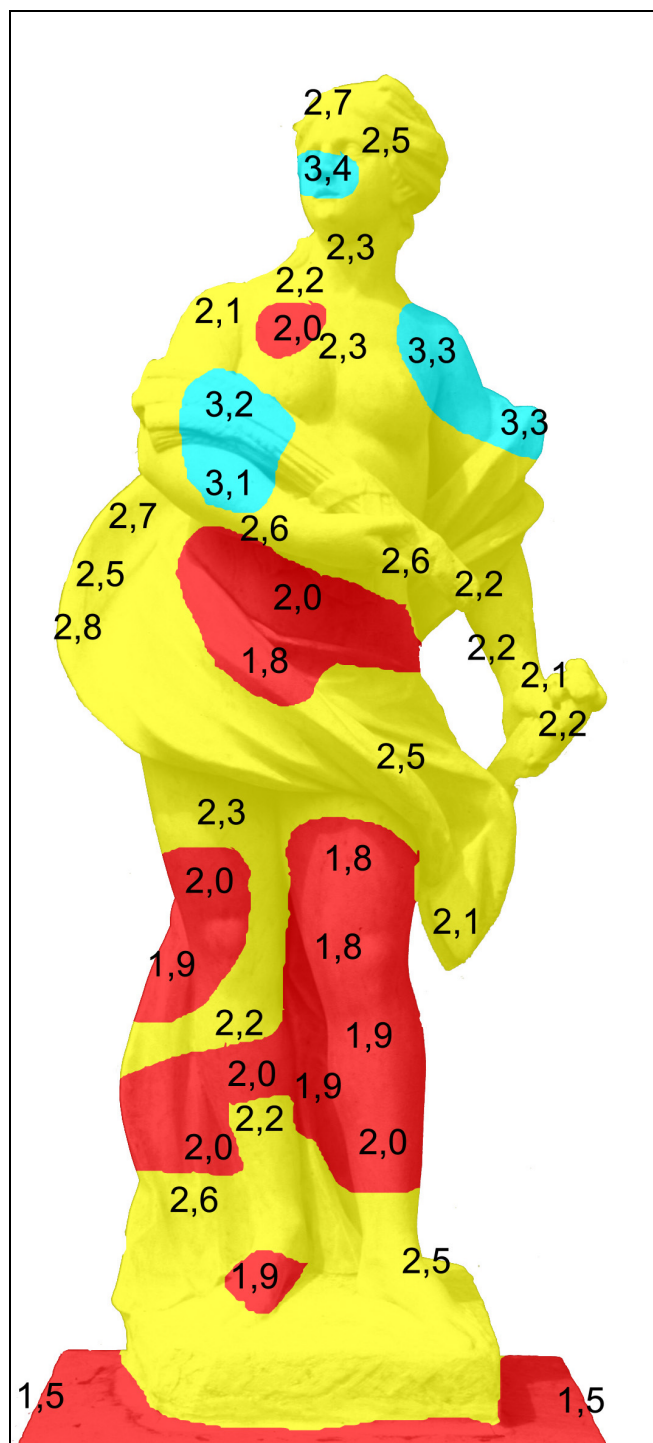
Nr.	20		
Name	Antokolsky Grabmal Nr. 183 für T.N. Iussupowa		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	Innenexposition seit spätestens 1939		
Land	RUS	Entstehung	1885
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	113
Expositionsindex	m	Material	CM
n	22	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,5	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,7	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,1	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	1,5	dv_I (%)	33



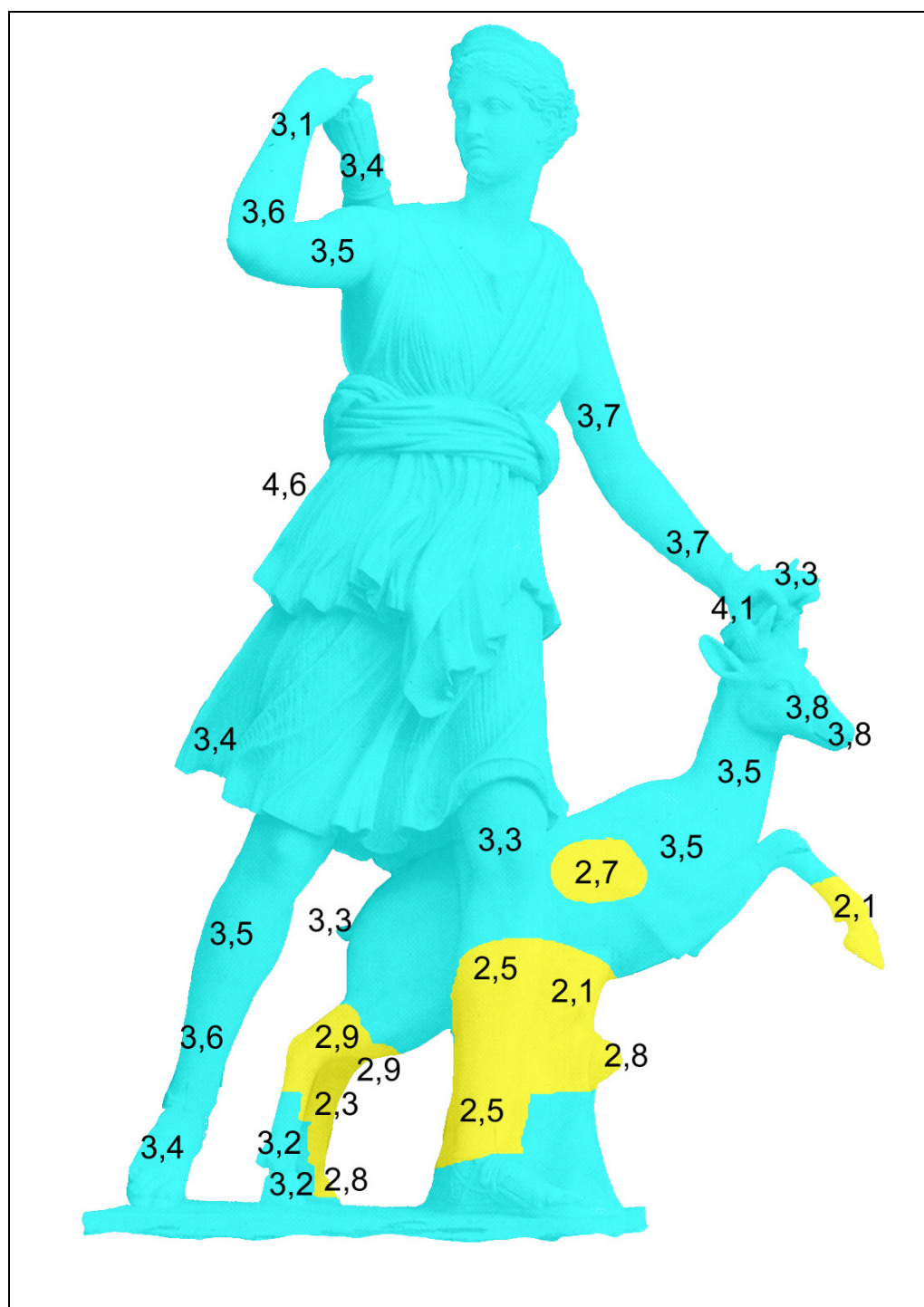
Nr.	21		
Name	Apollo N4.Nr. 165		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	20. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	20
Expositionsindex	o	Material	CM
n	13	dv SK	0
v_{I avg} (km/s)	4,2	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,7	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	4,7	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	0,9	dv_I (%)	22



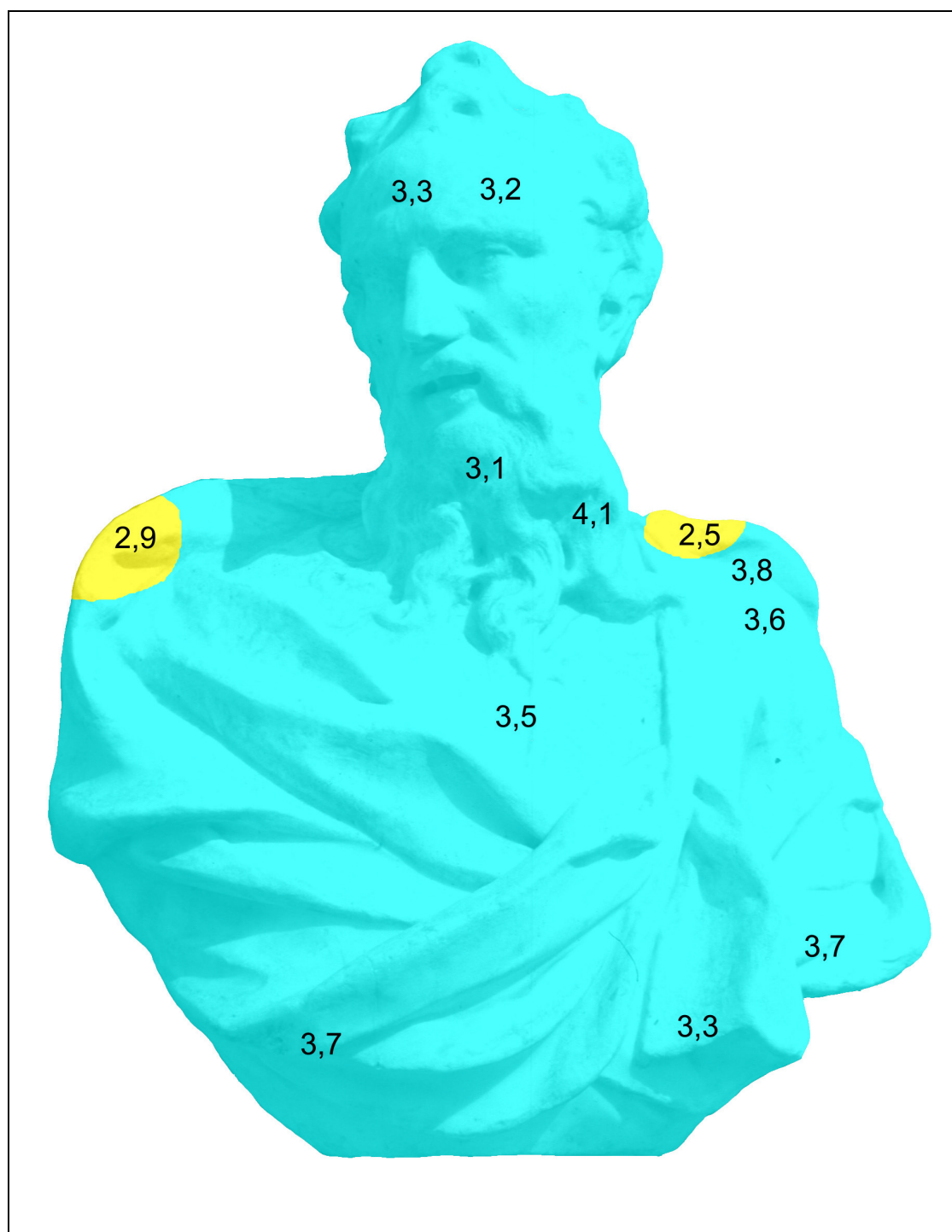
Nr.	22		
Name	Artaxerxes Nr. 130		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	0	Material	CM
n	21	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,2	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,2	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,1	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	1,9	dv_I (%)	45



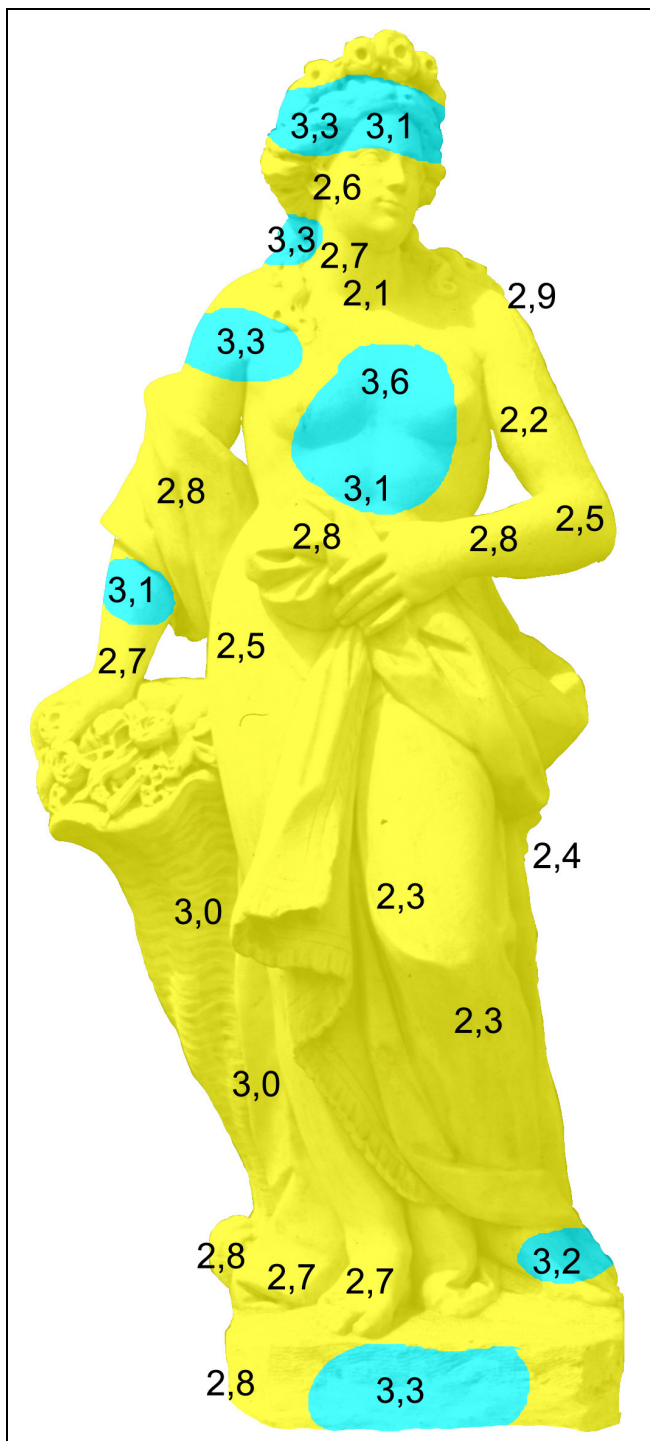
Nr.	23		
Name	Ceres Nr. 139		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	1800-1825
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	180
Expositionsindex	o	Material	CM
n	43	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	2,3	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,5	SK_{min}	3
v_{I max} (km/s)	3,4	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,9	dv_I (%)	82



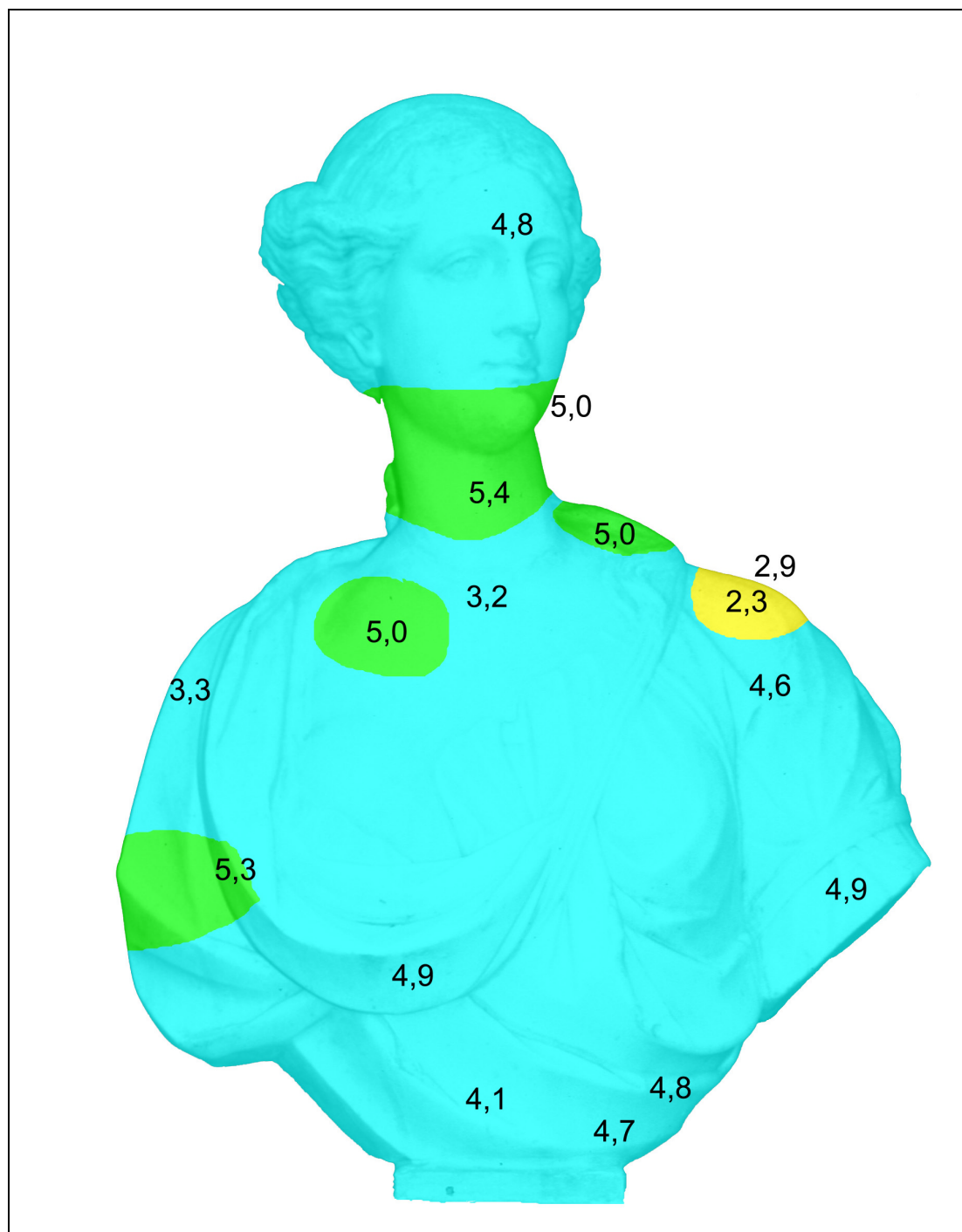
Nr.	24		
Name	Diana Nr. 53		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	1800-1825
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	180
Expositionsindex	0	Material	CM
n	34	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,3	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,1	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,6	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,5	dv_I (%)	77



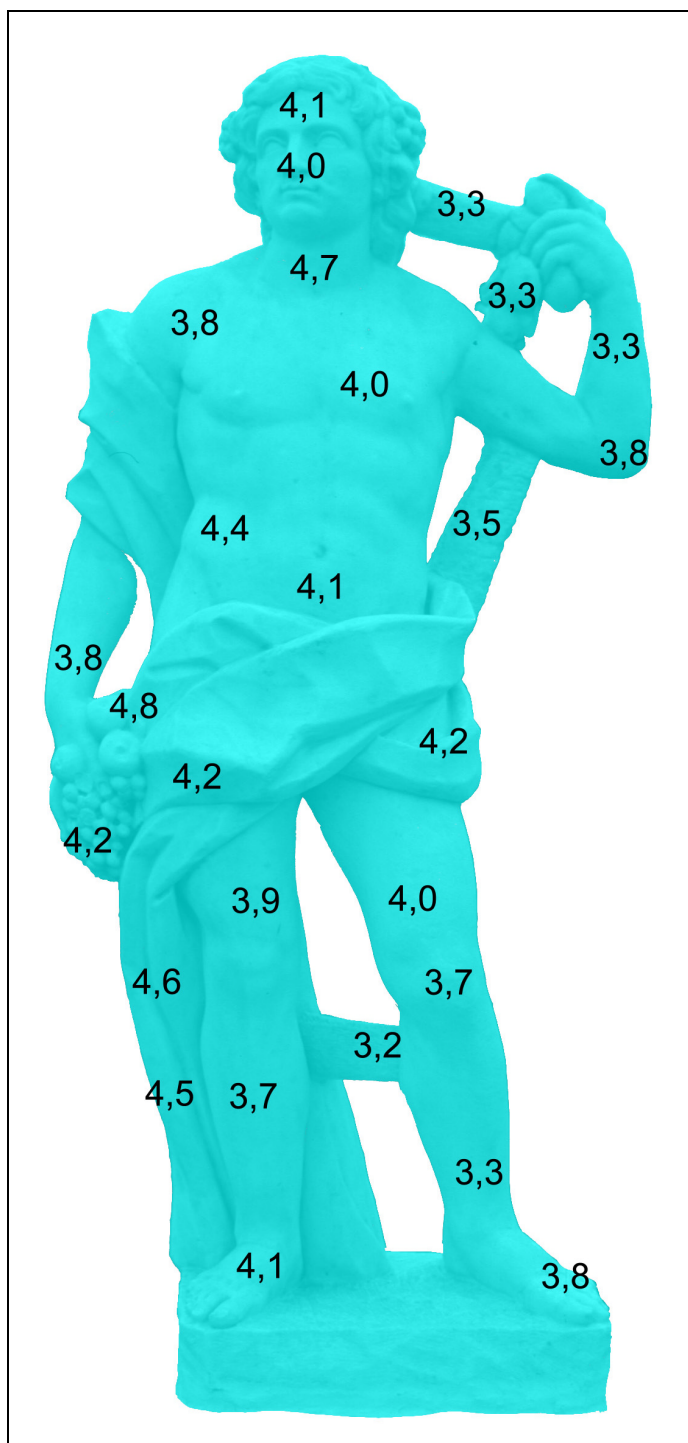
Nr.	25		
Name	Dio Nr. 108		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jh
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	o	Material	CM
n	13	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,4	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,5	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,1	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,6	dv_I (%)	48



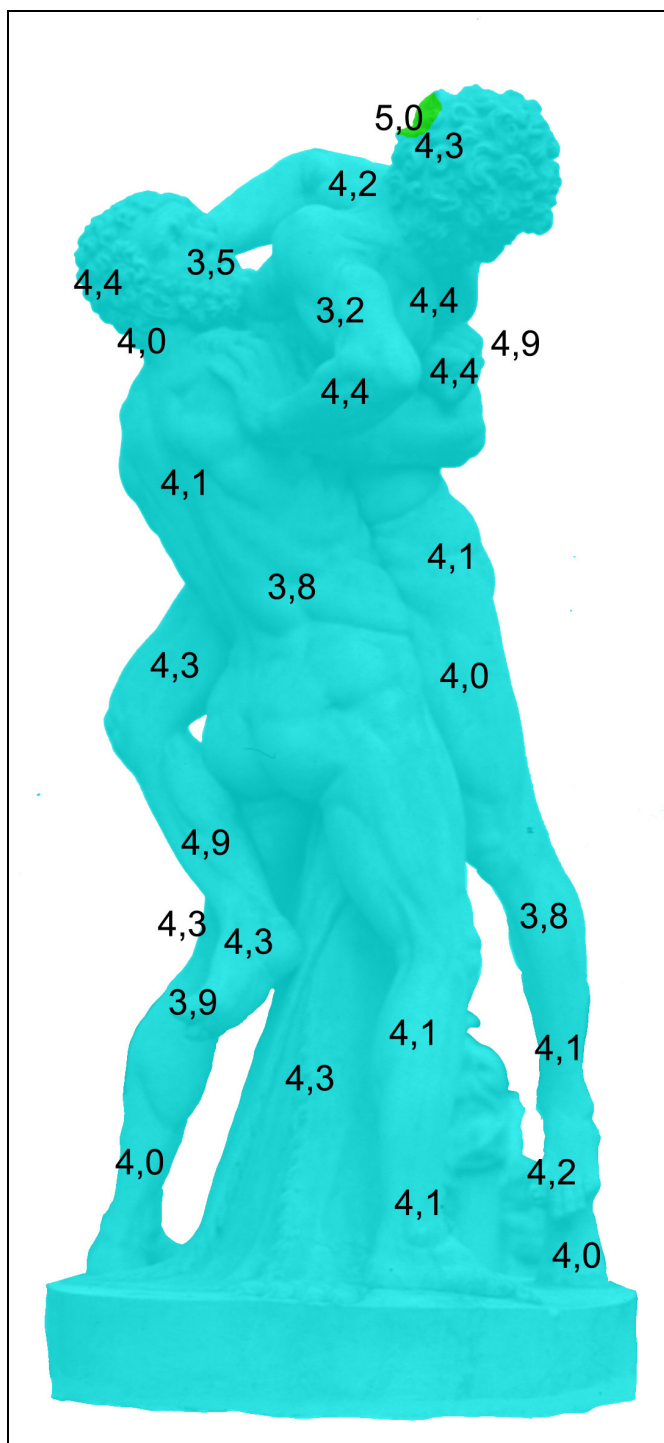
Nr.	26		
Name	Flora Nr. 144		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	o	Material	CM
n	30	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	2,8	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	2,1	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	3,7	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,6	dv_I (%)	55



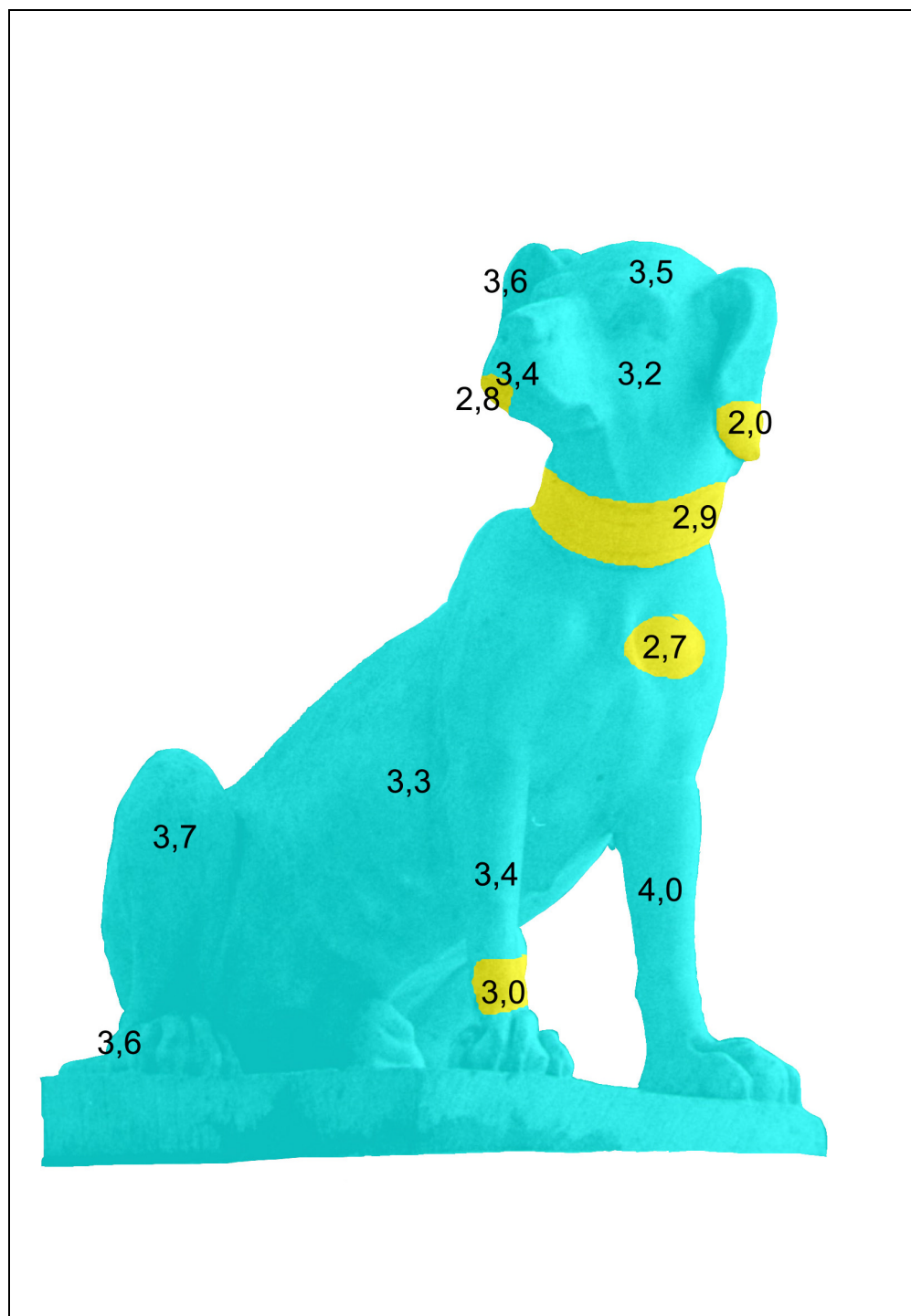
Nr.	27		
Name	Frau Nr. 158		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	20. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	20
Expositionsindex	o	Material	CM
n	14	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,7	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,3	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,4	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,1	dv_I (%)	46



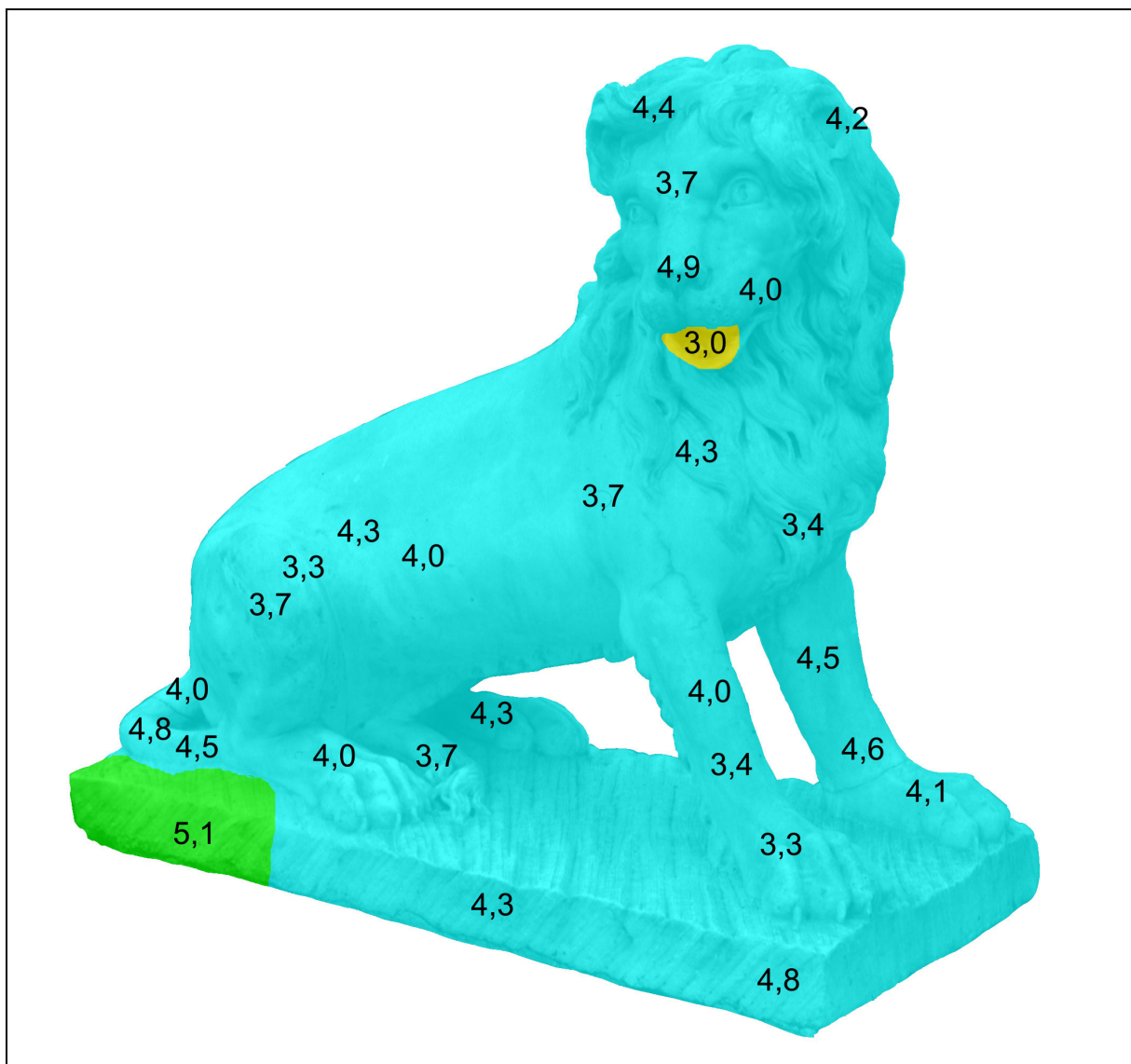
Nr.	28		
Name	Herbst		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	150
Expositionsindex	0	Material	CM
n	29	dv SK	0
v_{I avg} (km/s)	3,9	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,2	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	4,8	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,5	dv_I (%)	38



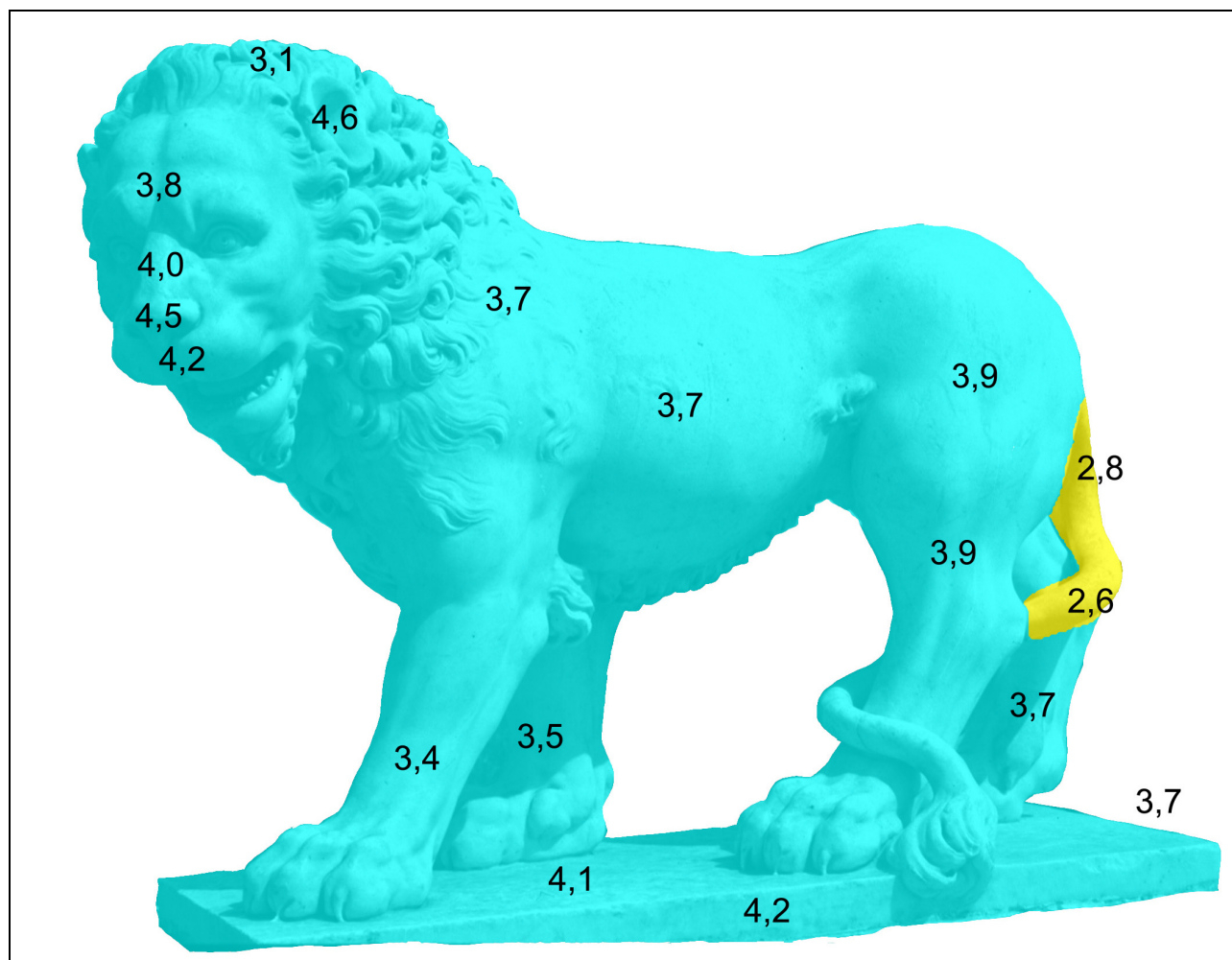
Nr.	29		
Name	Herkules Nr. 50		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	g	Material	CM
n	28	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,2	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,2	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,0	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	1,8	dv_I (%)	44



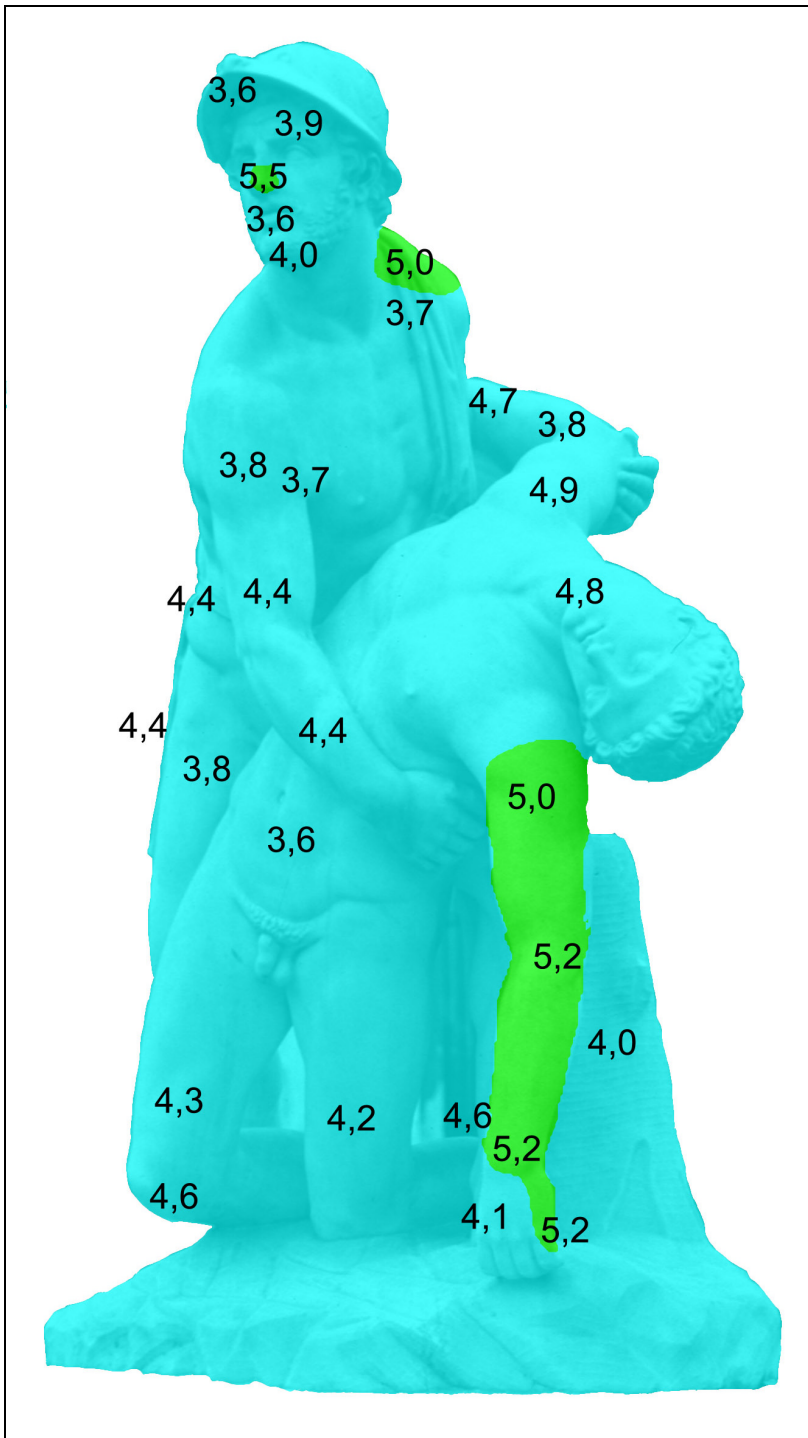
Nr.	30		
Name	Hund Nr. 20		
Ort	Archangel'skoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	0	Material	CM
n	16	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	3,3	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,0	SK_{min}	3
v_{I max} (km/s)	4,2	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,2	dv_I (%)	66



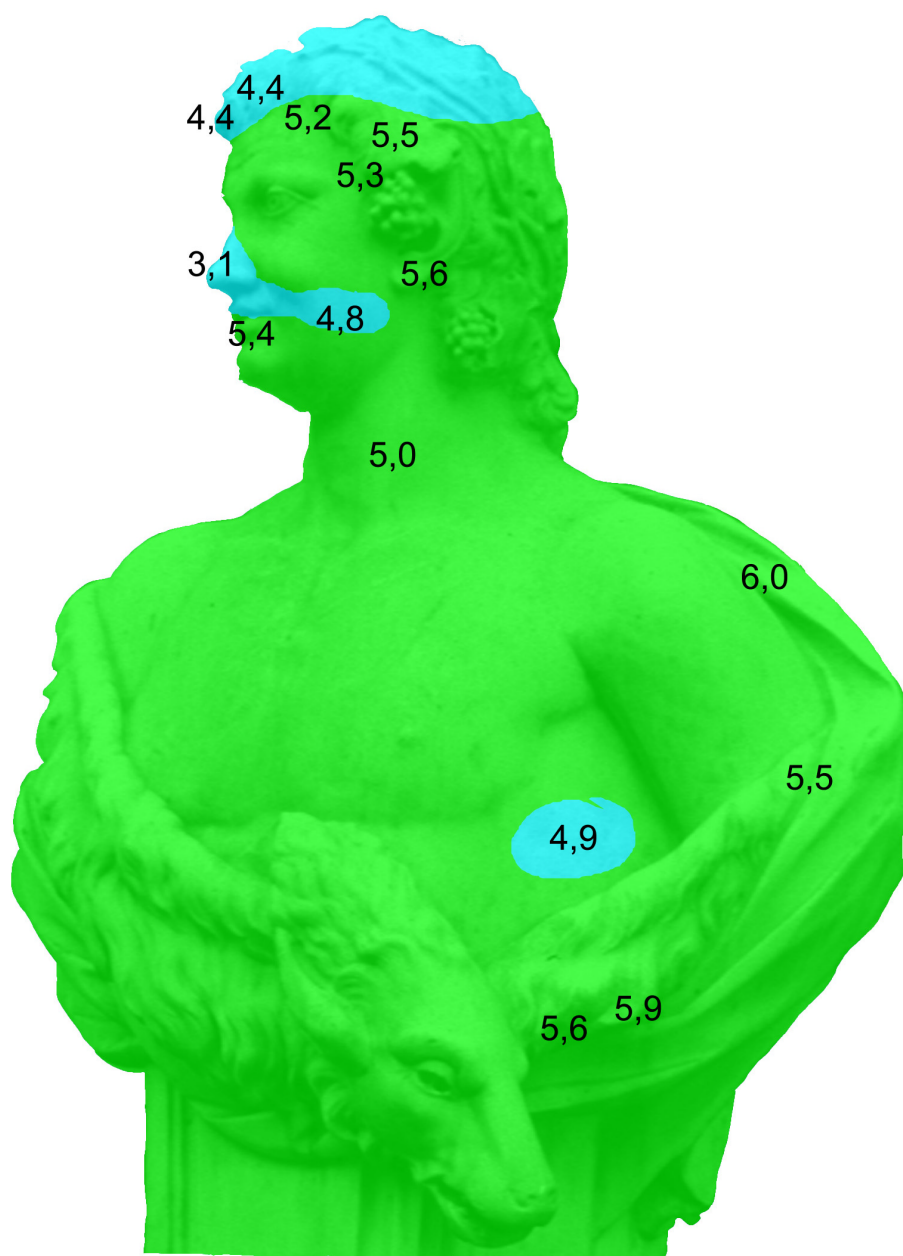
Nr.	31		
Name	Löwe Nr. 119		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	0	Material	CM
n	28	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	4,1	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,0	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	5,1	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,1	dv_I (%)	51



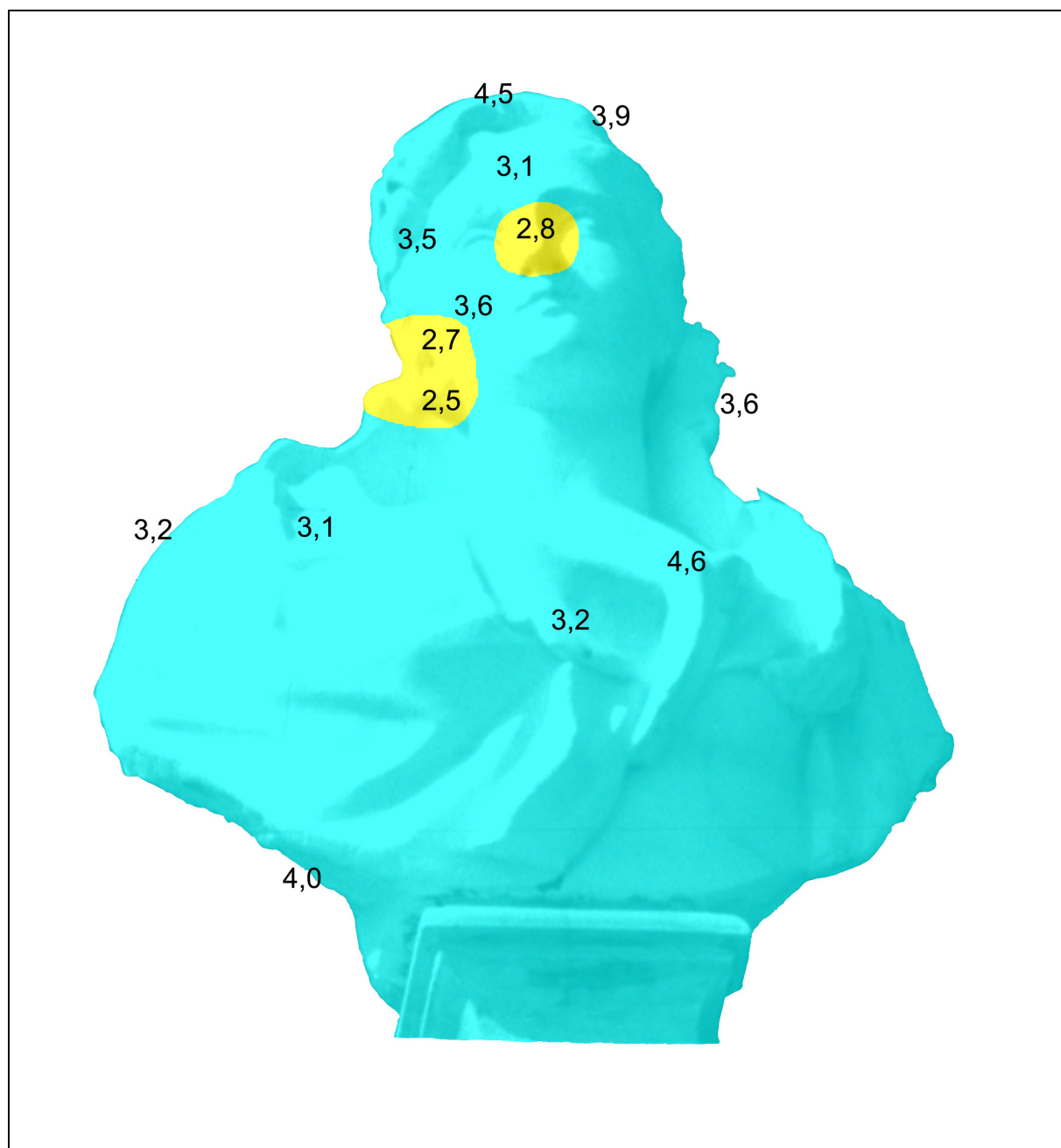
Nr.	32		
Name	Löwe 89		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	o	Material	CM
n	19	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,7	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,6	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,6	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,9	dv_I (%)	51



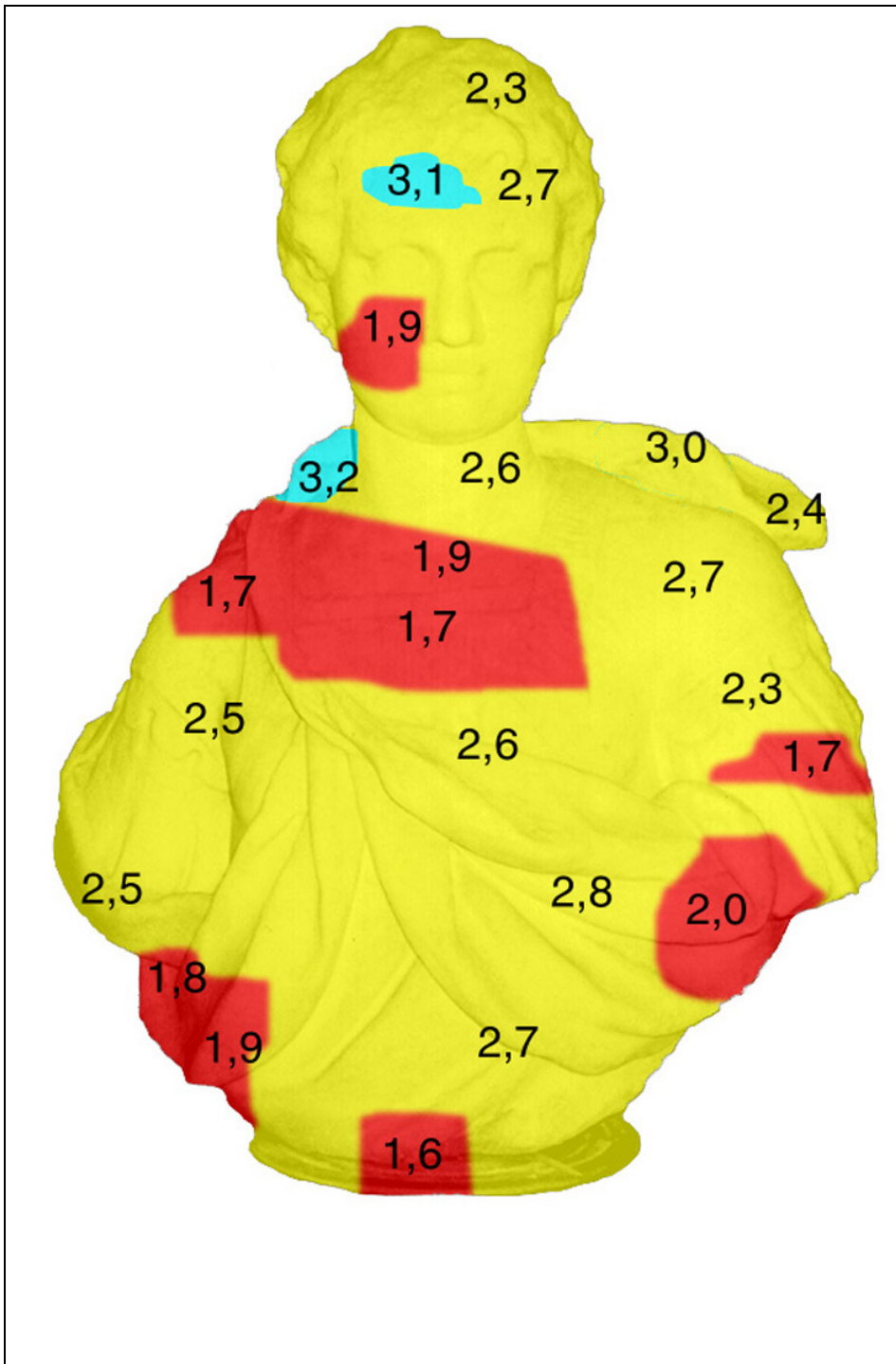
Nr.	33		
Name	Menelaos Nr. 1		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	g	Material	CM
n	39	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	4,4	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	3,5	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	5,5	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,0	dv_I (%)	44



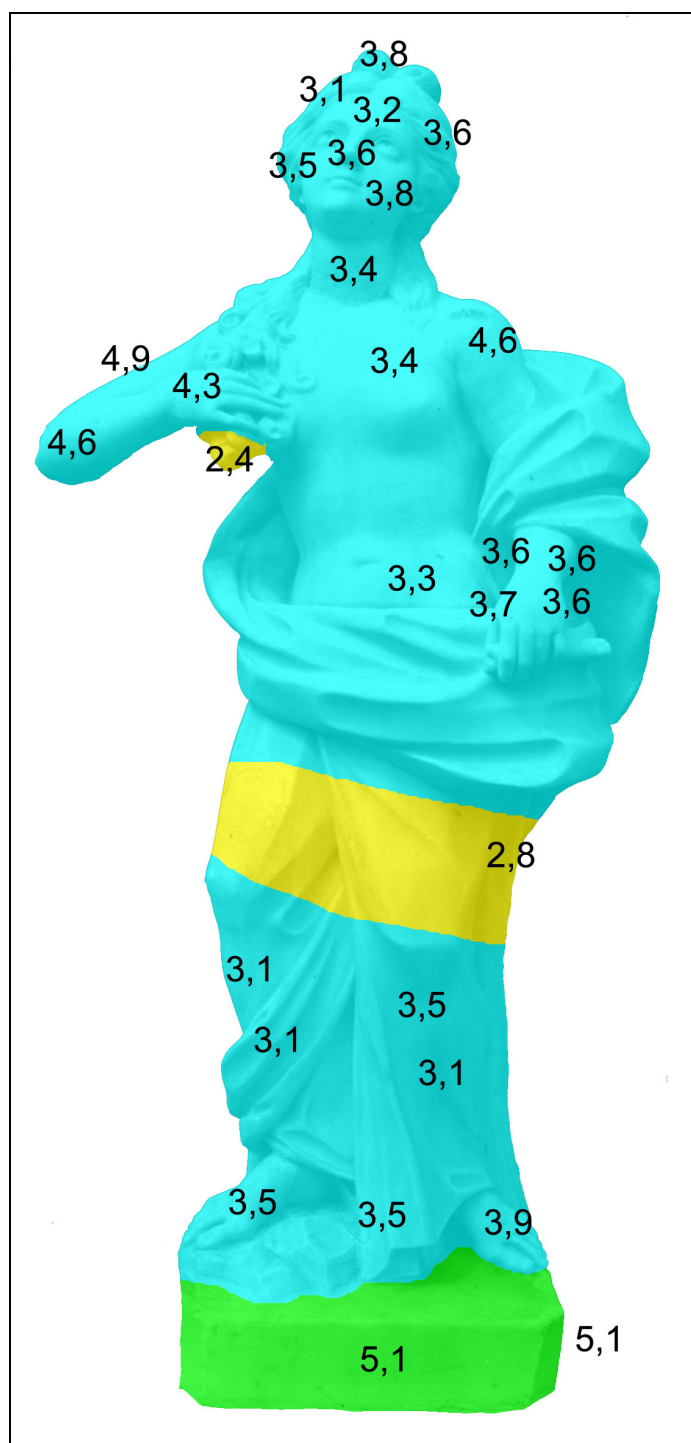
Nr.	34		
Name	Nero Nr. 112		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Antik
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	> 2000
Expositionsindex	m	Material	grobkörniger Marmor
n	17	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	5,0	SK_{avg}	0
v_{I min} (km/s)	3,1	SK_{min}	1
v_{I max} (km/s)	6,0	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,9	dv_I (%)	58



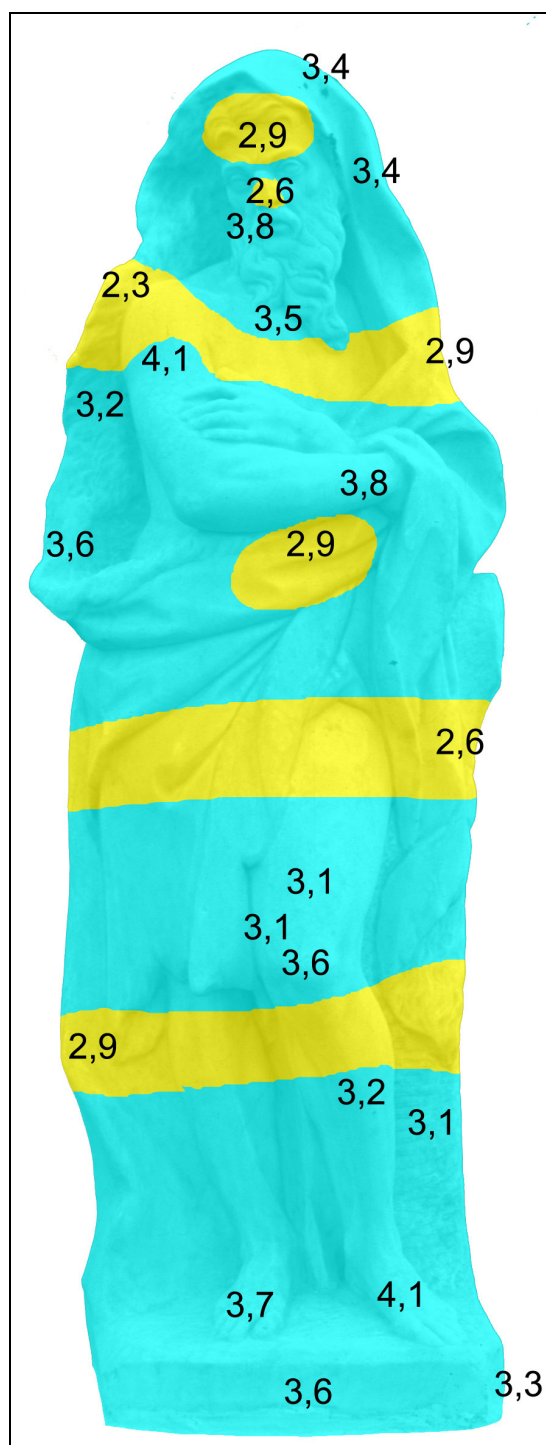
Nr.	35		
Name	Omphana Nr. 113		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jh
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	o	Material	CM
n	15	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,5	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,5	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,6	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,1	dv_I (%)	60



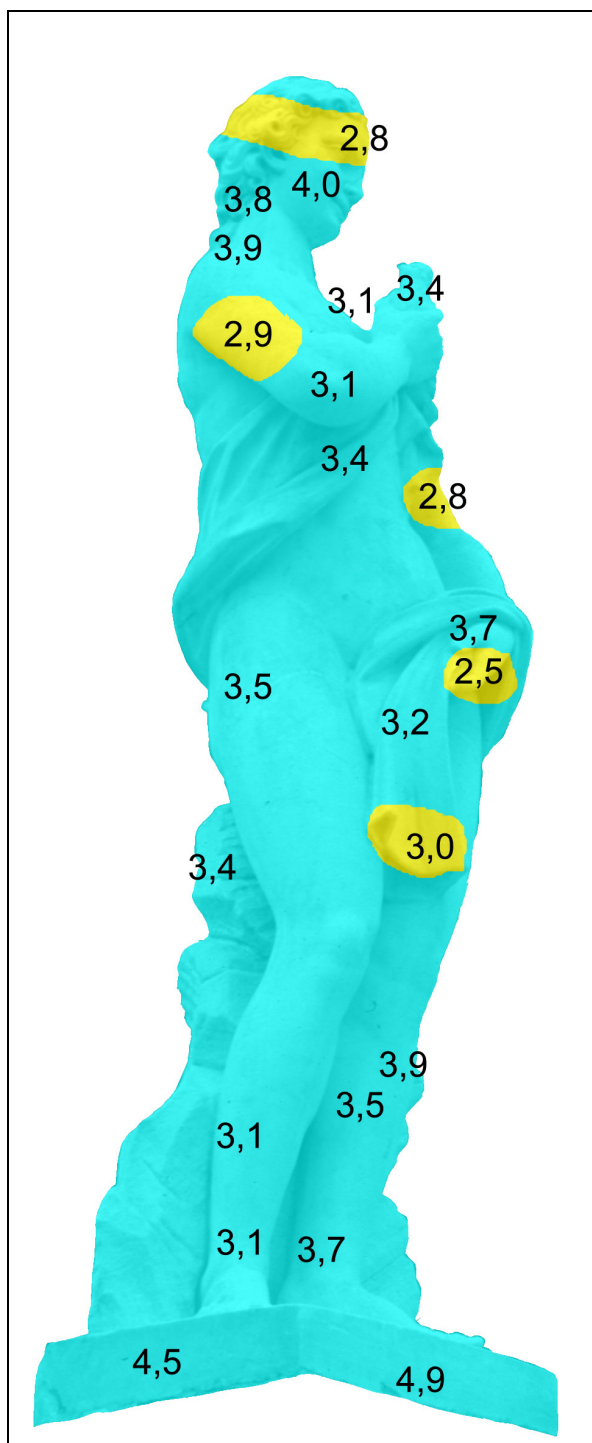
Nr.	36		
Name	Pompejus		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	nur hydrophobiert (1999)		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Sept 00	Alter (a)	200
Expositionsindex	0	Material	CM
n	22	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	2,3	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,6	SK_{min}	3
v_{I max} (km/s)	3,2	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,6	dv_I (%)	70



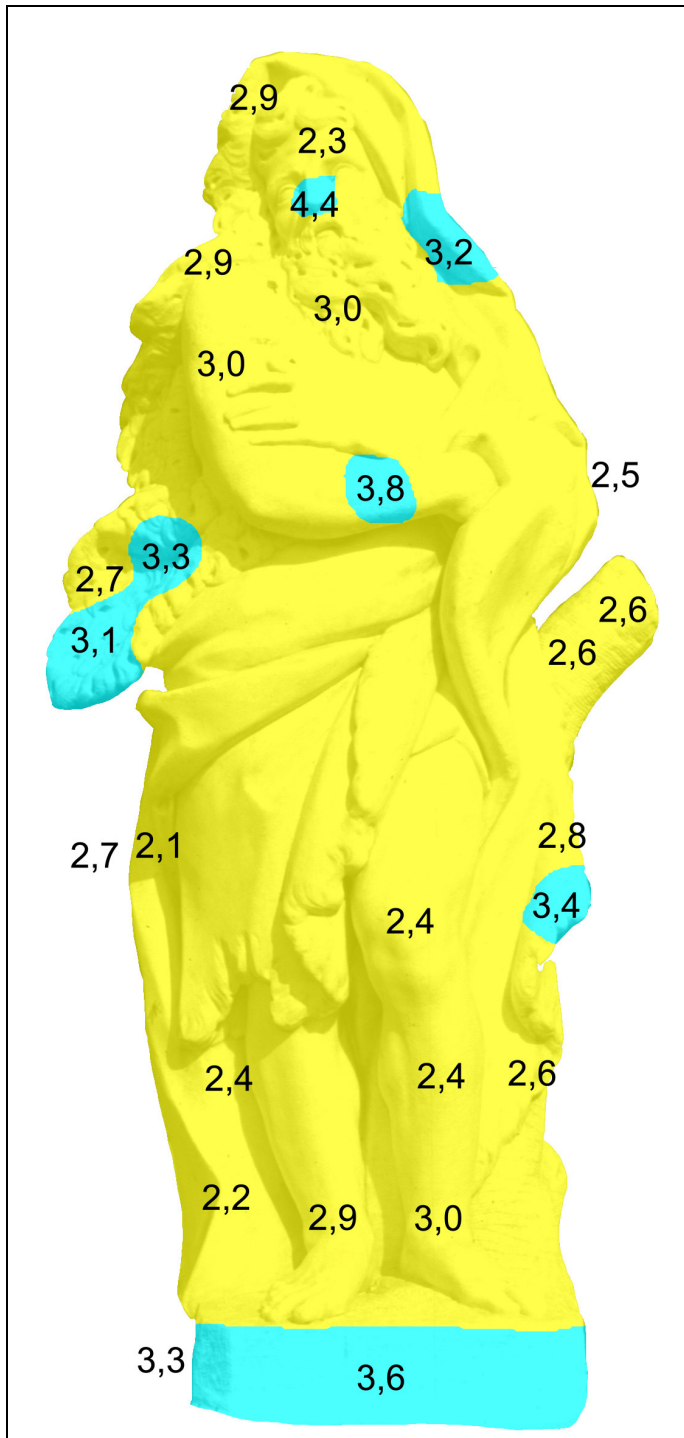
Nr.	37		
Name	Unbekannte Frau Nr. 131		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jh
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	0	Material	CM
n	29	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	3,7	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,4	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	5,1	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,7	dv_I (%)	74



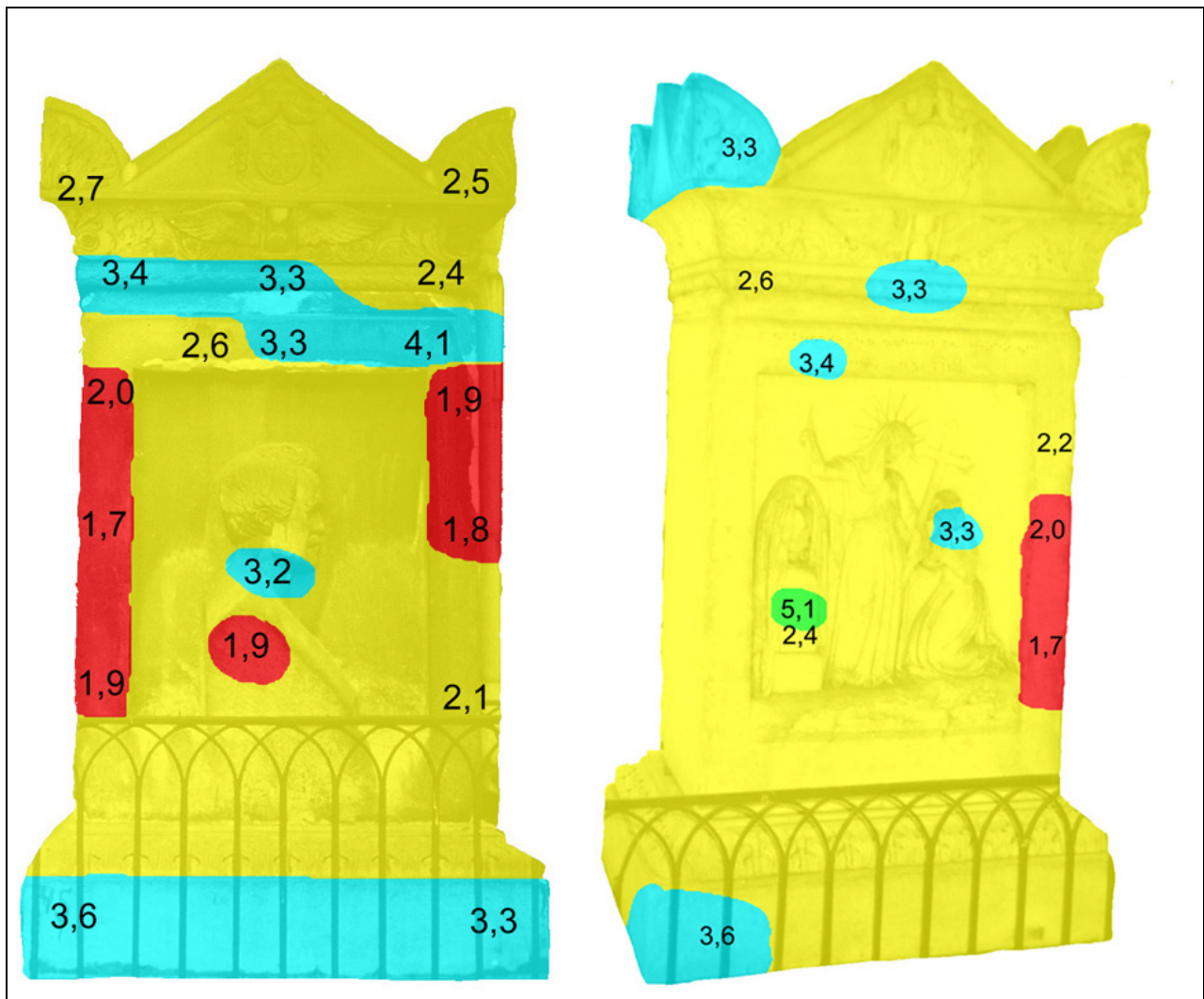
Nr.	38		
Name	Unbekannter Mann Nr 135		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	o	Material	CM
n	24	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,3	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,3	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,1	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,8	dv_I (%)	54



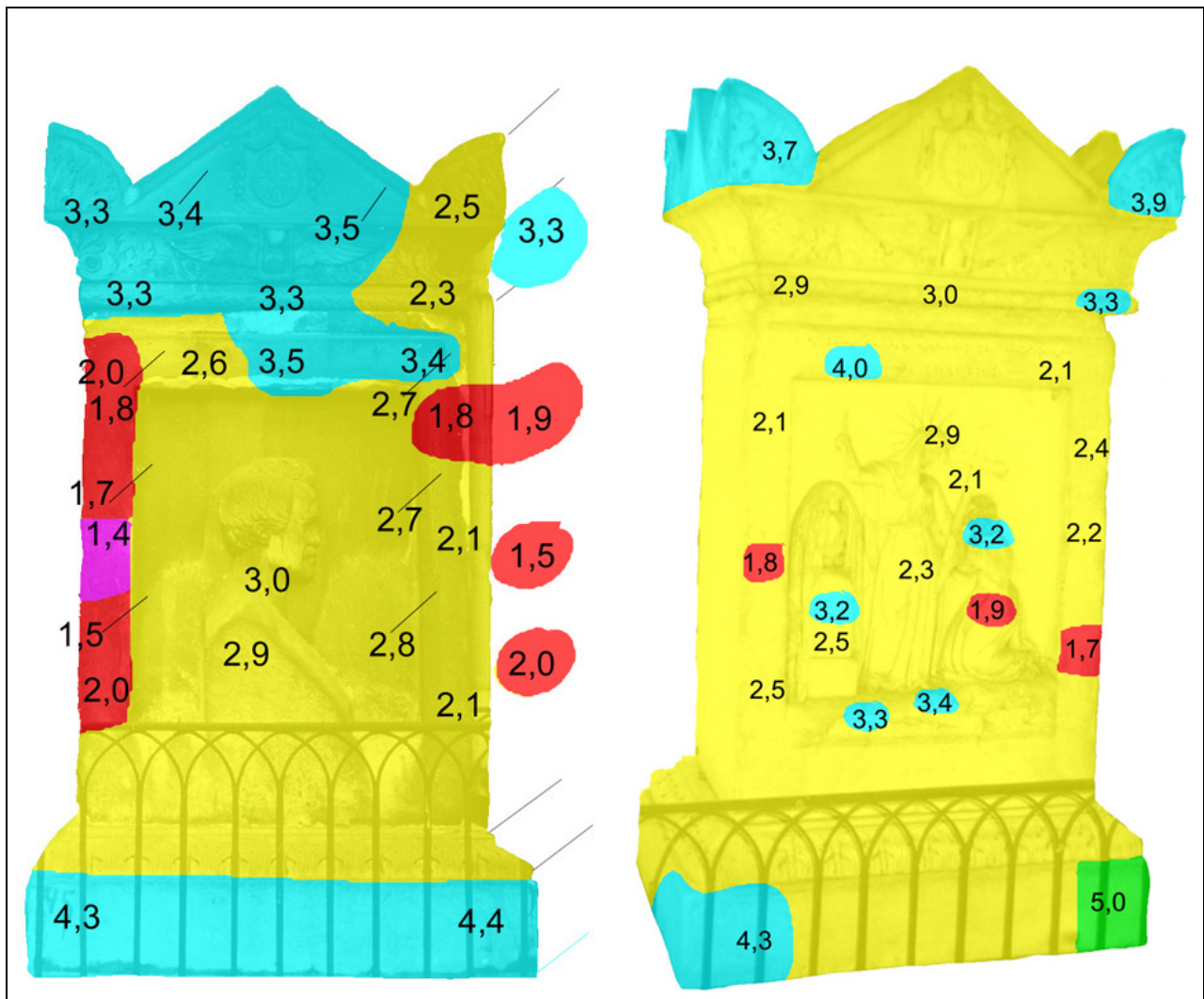
Nr.	39		
Name	Venus mit Taube Nr. 85		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	Ende 18. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	220
Expositionsindex	o	Material	CM
n	23	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,5	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,5	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,9	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,4	dv_I (%)	69



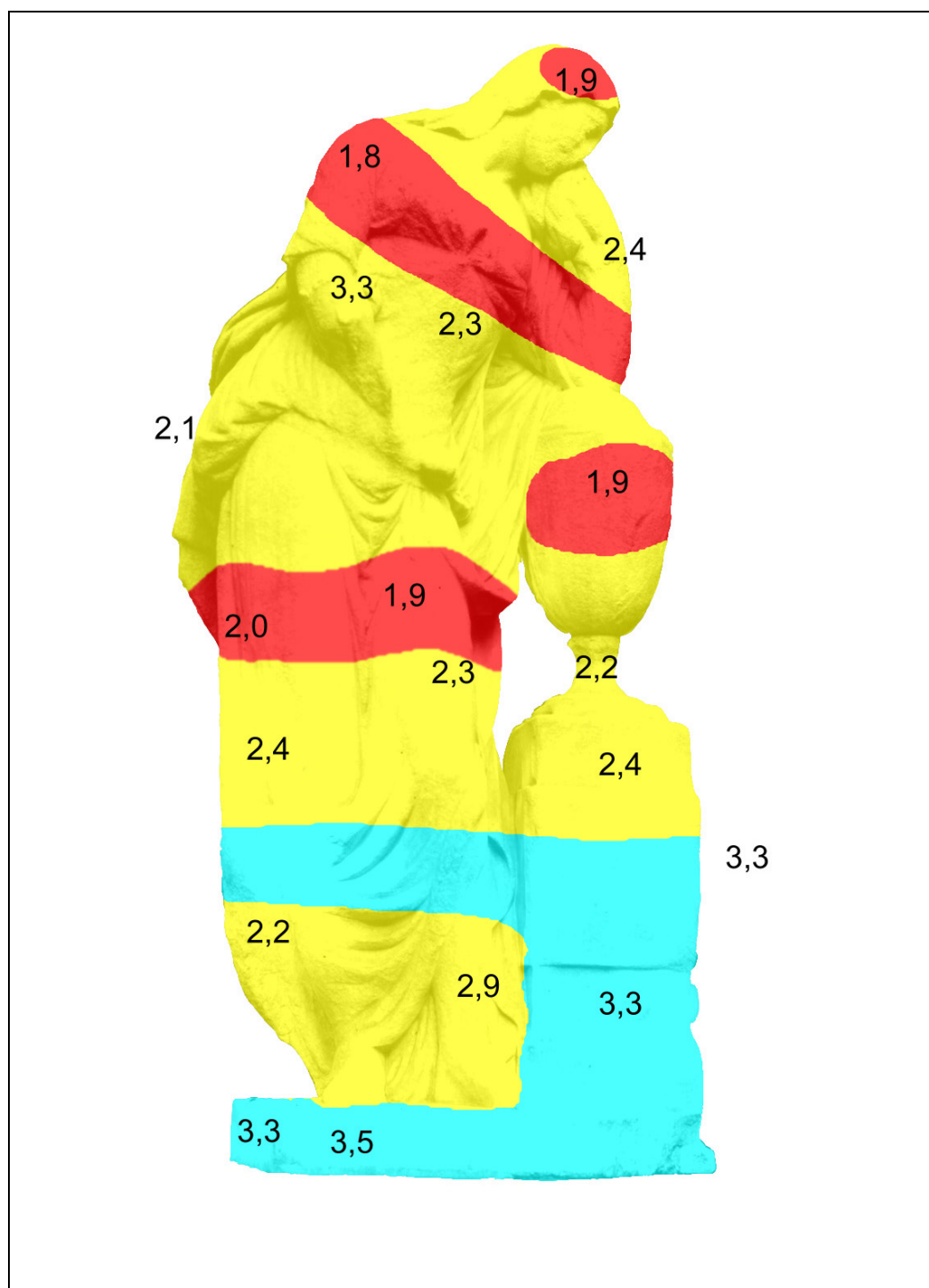
Nr.	40		
Name	Winter Nr. 148		
Ort	Archangelskoe, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	18./19. Jhdt
Untersuchungsdatum	Jun 98	Alter (a)	200
Expositionsindex	0	Material	CM
n	27	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	2,9	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	2,1	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,4	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,4	dv_I (%)	82



Nr.	41a		
Name	Grabmal Shcherbatov		
Ort	Donskoy Friedhof, Moskau		
Restaurierung	konserviert (1991)		
Land	RUS	Entstehung	1850
Untersuchungsdatum	Sep 92	Alter (a)	150
Expositionsindex	g	Material	calcitischer Marmor
n	29	dv SK	3
v_{I avg} (km/s)	2,8	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,7	SK_{min}	3
v_{I max} (km/s)	5,1	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	3,4	dv_I (%)	121



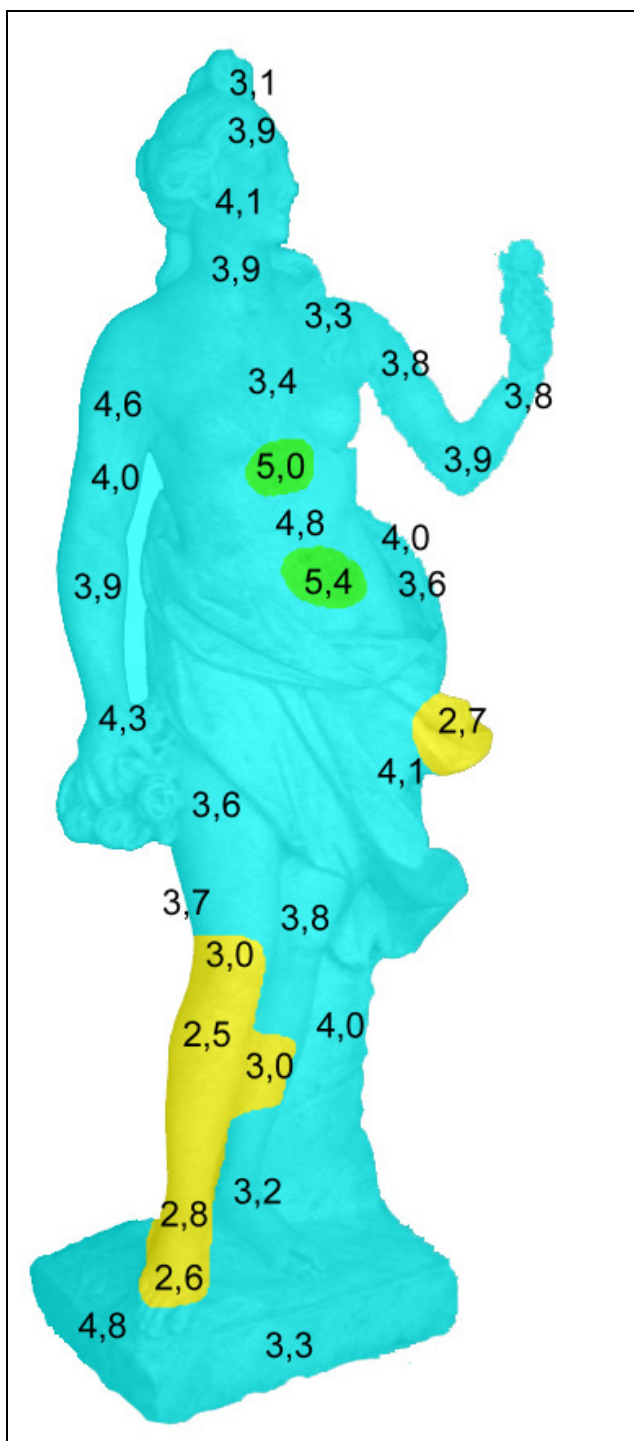
Nr.	41b		
Name	Grabmal Shcherbatov		
Ort	Donskoy Friedhof, Moskau		
Restaurierung	konserviert (1991)		
Land	RUS	Entstehung	1850
Untersuchungsdatum	Sep 94	Alter (a)	150
Expositionsindex	g	Material	calcitischer Marmor
n	55	dv SK	4
v_{I avg} (km/s)	2,8	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,4	SK_{min}	4
v_{I max} (km/s)	5,0	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	3,6	dv_I (%)	129



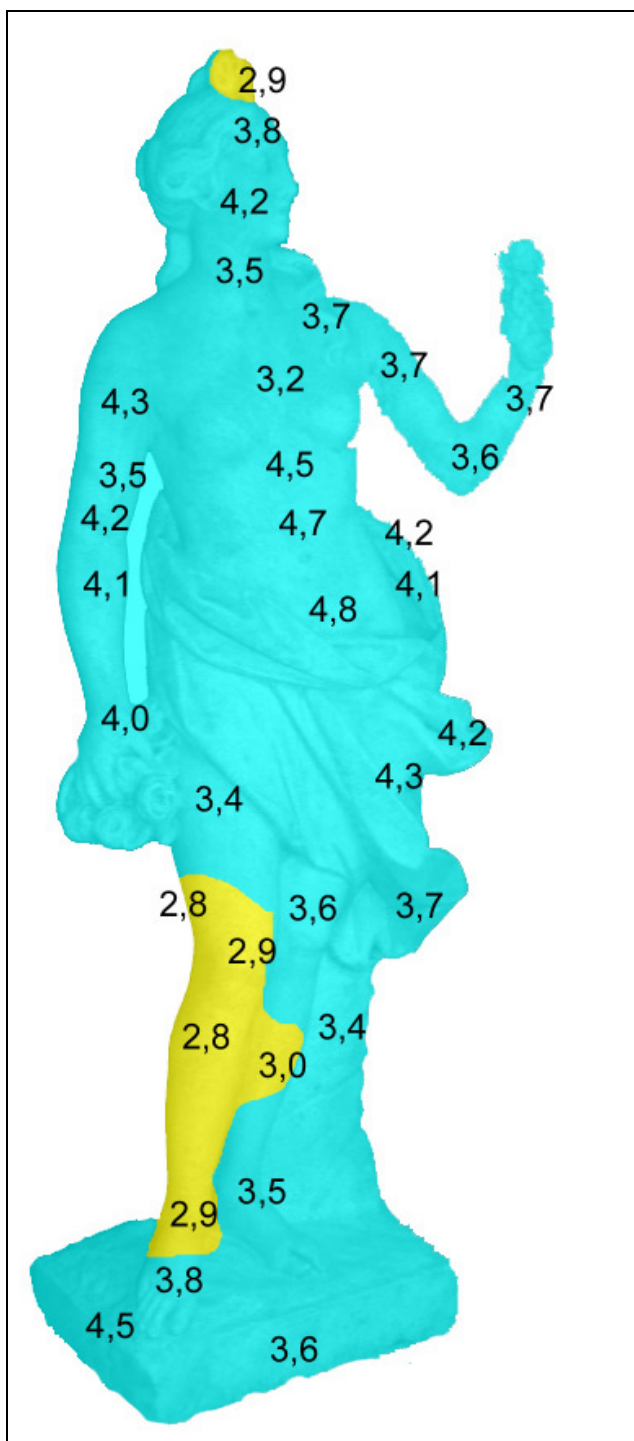
Nr.	42		
Name	Grabmal V. Dunin		
Ort	Donskoy Friedhof, Moskau		
Restaurierung	konserviert (1991)		
Land	RUS	Entstehung	1814
Untersuchungsdatum	Sep 94	Alter (a)	180
Expositionsindex	0	Material	calcitischer Marmor
n	19	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	2,5	SK_{avg}	2
v_{I min} (km/s)	1,8	SK_{min}	3
v_{I max} (km/s)	3,5	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	1,7	dv_I (%)	68



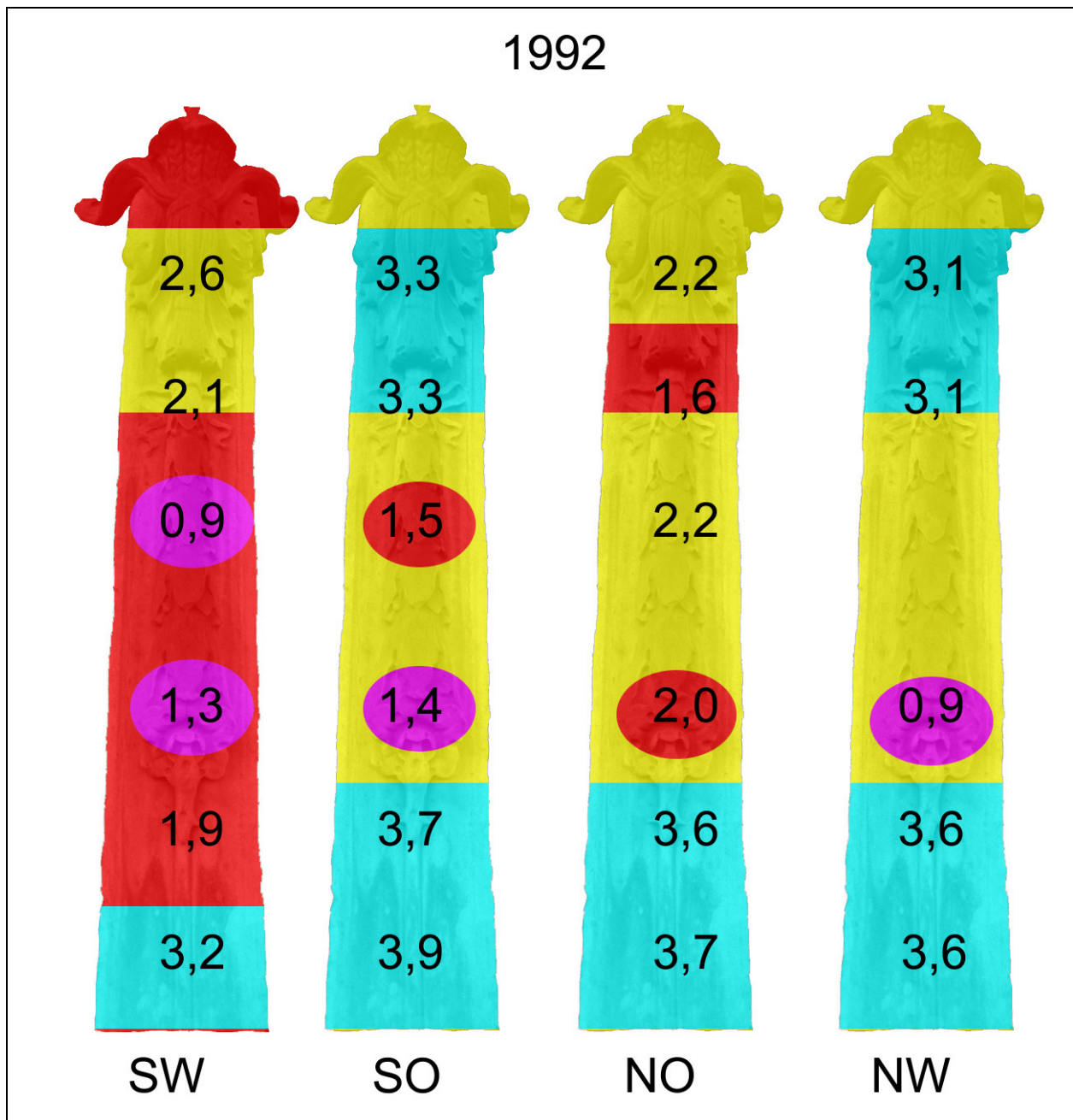
Nr.	43		
Name	Puschkin-Denkmal		
Ort	Skulpturenpark, Moskau		
Restaurierung	n.b.		
Land	RUS	Entstehung	1990
Untersuchungsdatum	Sep 95	Alter (a)	5
Expositionsindex	0	Material	CM
n	8	dv SK	1
$v_{I\,avg}$ (km/s)	4,7	SK_{avg}	1
$v_{I\,min}$ (km/s)	4,2	SK_{min}	1
$v_{I\,max}$ (km/s)	5,3	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	1,1	dv_I (%)	23



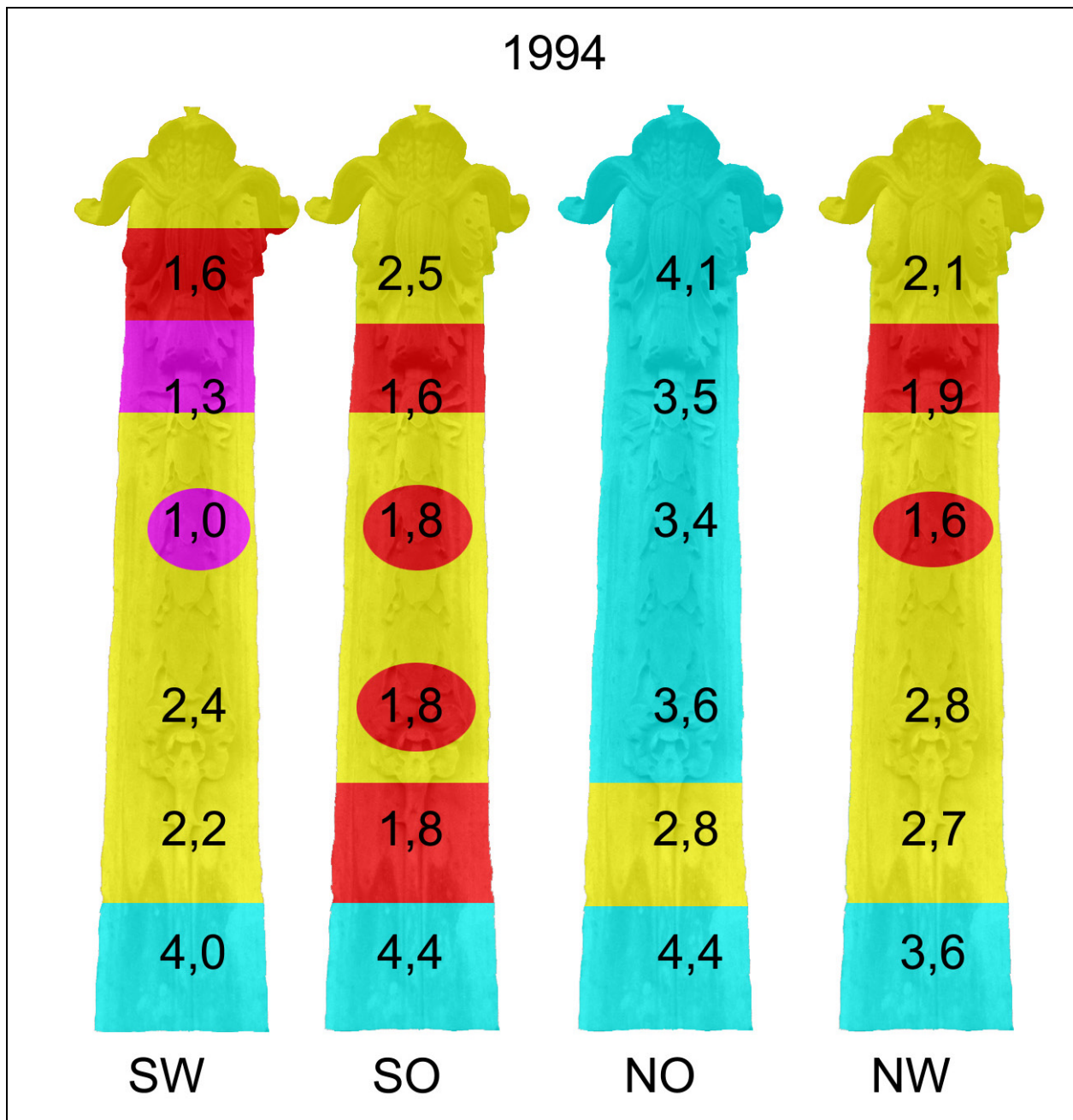
Nr.	44a		
Name	Flora		
Ort	Botaniska Garden, Göteborg		
Restaurierung	n.b.		
Land	S	Entstehung	1792
Untersuchungsdatum	Sep 97	Alter (a)	205
Expositionsindex	o	Material	CM
n	34	dv SK	2
v_{I avg} (km/s)	3,8	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,5	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	5,4	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	3,0	dv_I (%)	79



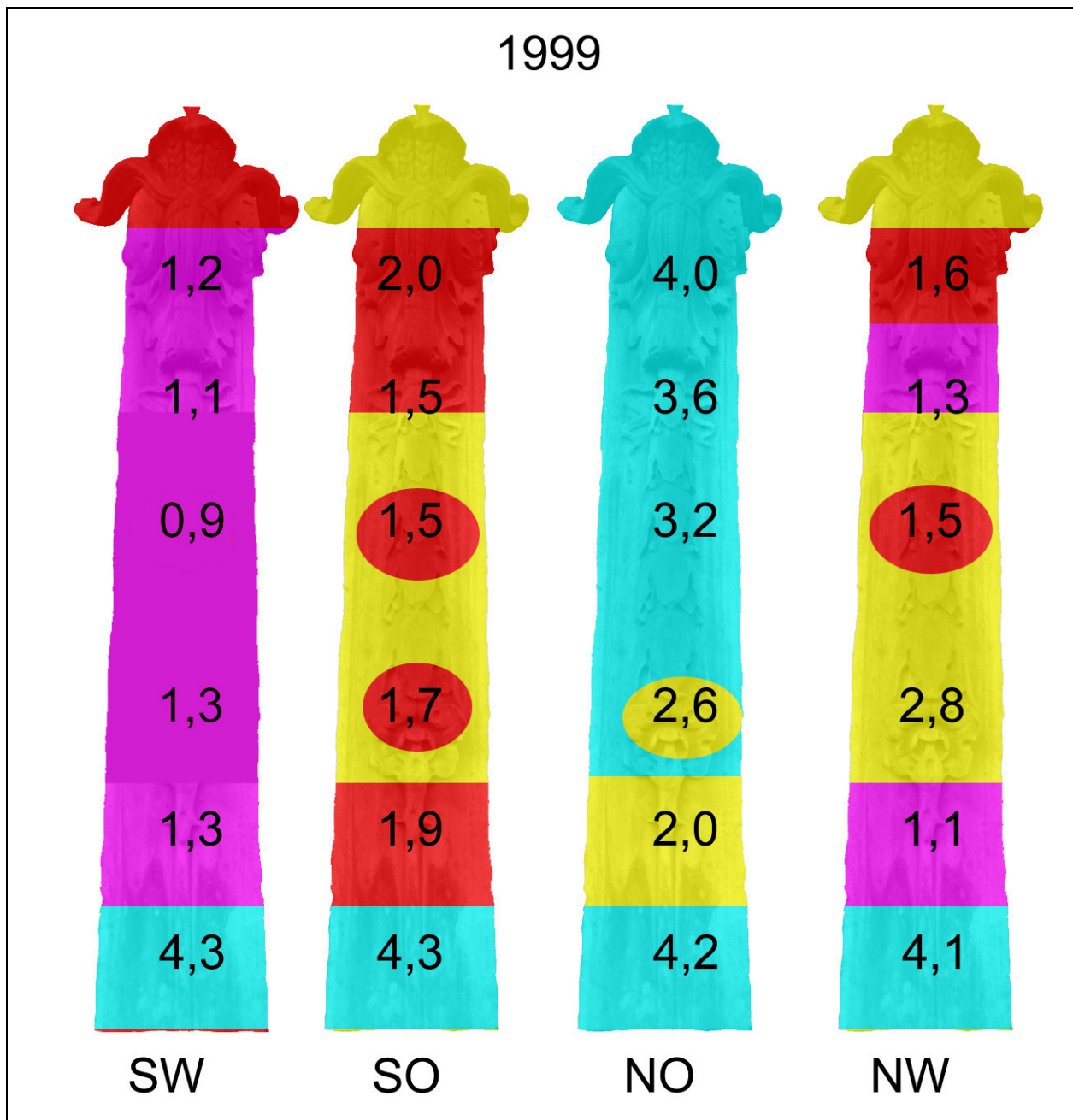
Nr.	44b		
Name	Flora		
Ort	Botaniska Garden, Göteborg		
Restaurierung	konserviert (1999)		
Land	S	Entstehung	1792
Untersuchungsdatum	Okt 99	Alter (a)	207
Expositionsindex	o	Material	CM
n	34	dv SK	1
v_{I avg} (km/s)	3,7	SK_{avg}	1
v_{I min} (km/s)	2,8	SK_{min}	2
v_{I max} (km/s)	4,8	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	2,0	dv_I (%)	54



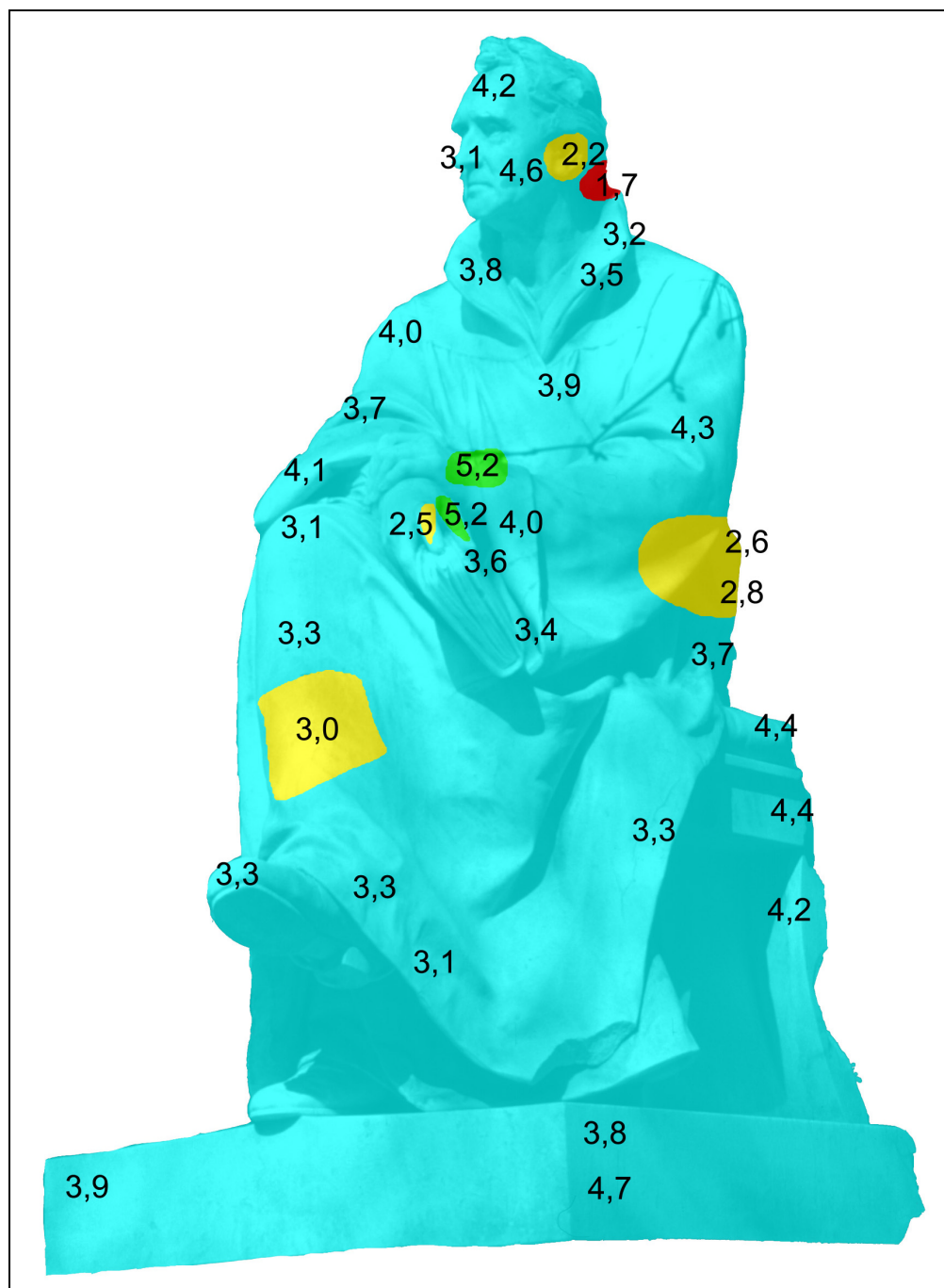
Nr.	45a		
Name	Gustav Adolf II-Denkmal – Eckornamente		
Ort	Göteborg		
Restaurierung	n.b.		
Land	S	Entstehung	1850
Untersuchungsdatum	Sep 92	Alter (a)	150
Expositionsindex	0	Material	CM
n	23	dv_{SK}	3
$v_{I\,avg}$ (km/s)	2,5	SK_{avg}	2
$v_{I\,min}$ (km/s)	0,9	SK_{min}	4
$v_{I\,max}$ (km/s)	3,9	SK_{max}	1
dv_I (km/s)	3,0	$dv_I(\%)$	100



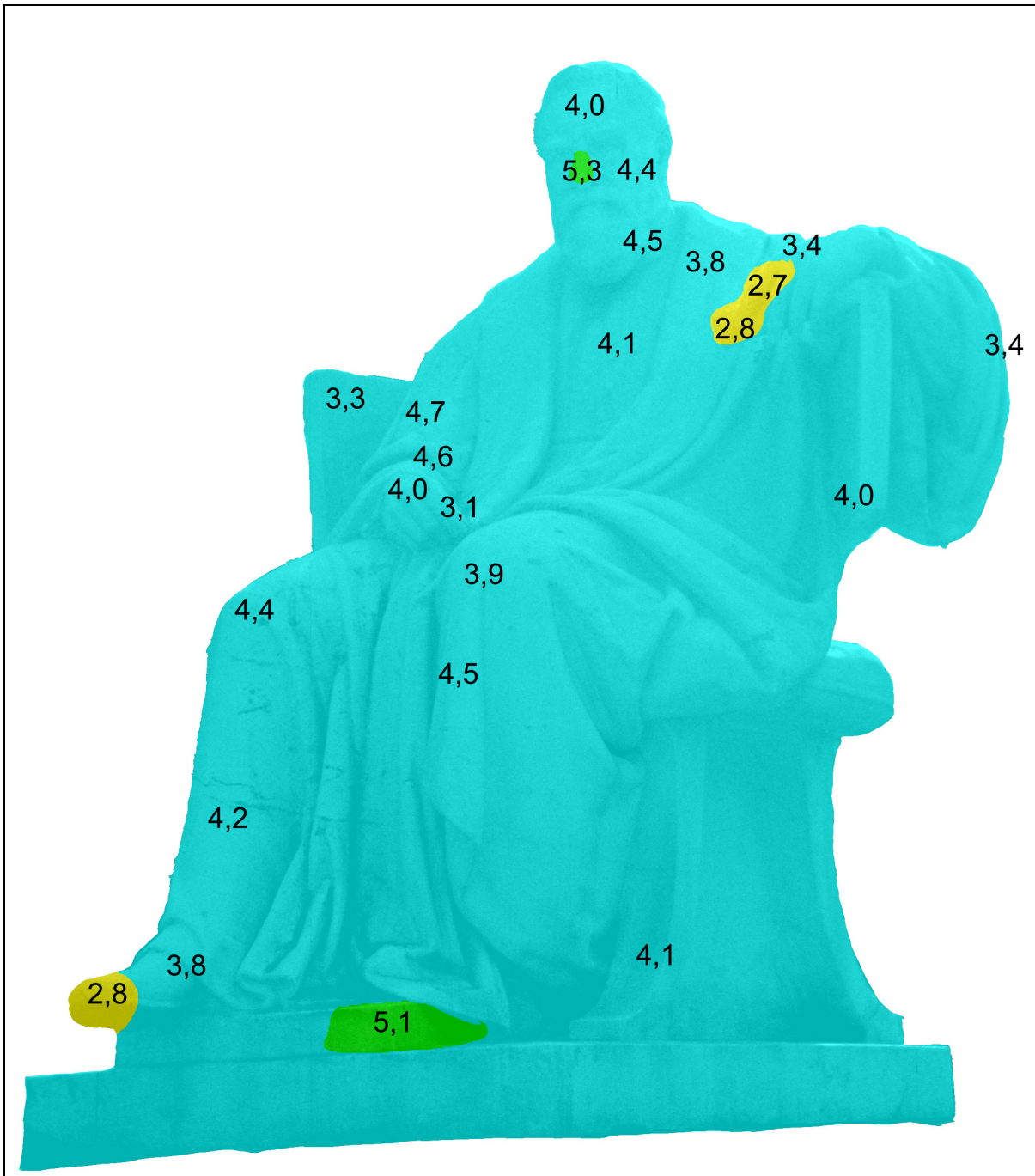
Nr.	45b		
Name	Gustav Adolf II-Denkmal – Eckornamente		
Ort	Göteborg		
Restaurierung	konserviert (1994)		
Land	S	Entstehung	1850
Untersuchungsdatum	Sep 94	Alter (a)	150
Expositionsindex	0	Material	CM
n	24	dv SK	3
v _{I avg} (km/s)	2,6	SK _{avg}	2
v _{I min} (km/s)	1,0	SK _{min}	4
v _{I max} (km/s)	4,4	SK _{max}	1
dv _I (km/s)	3,4	dv _I (%)	113



Nr.	45c		
Name	Gustav Adolf II-Denkmal – Eckornamente		
Ort	Göteborg		
Restaurierung	konserviert (1994)		
Land	S	Entstehung	1850
Untersuchungsdatum	Okt 99	Alter (a)	150
Expositionsindex	0	Material	CM
n	24	dv SK	3
v _{I avg} (km/s)	2,3	SK _{avg}	2
v _{I min} (km/s)	0,9	SK _{min}	4
v _{I max} (km/s)	4,3	SK _{max}	1
dv _I (km/s)	3,4	dv _I (%)	113



Nr.	46		
Name	Justus-von-Liebig -Denkmal		
Ort	München		
Restaurierung			
Land	D	Entstehung	1883
Untersuchungsdatum	Mai 01	Alter (a)	118
Expositionsindex	o	Material	CM
n	36	dv SK	3
$v_{I\,avg}$ (km/s)	3,7	SK_{avg}	1
$v_{I\,min}$ (km/s)	1,7	SK_{min}	3
$v_{I\,max}$ (km/s)	5,2	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	3,5	dv_I (%)	95



Nr.	47		
Name	Max-von-Pettenkofer-Denkmal		
Ort	München		
Restaurierung			
Land	D	Entstehung	1909
Untersuchungsdatum	Mai 01	Alter (a)	92
Expositionsindex	o	Material	CM
n	25	dv SK	2
$v_{I\text{ avg}}$ (km/s)	4,0	SK_{avg}	1
$v_{I\text{ min}}$ (km/s)	2,7	SK_{min}	2
$v_{I\text{ max}}$ (km/s)	5,3	SK_{max}	0
dv_I (km/s)	2,6	dv_I (%)	65

9.3 Expositionsprogramm

Nr	Mittelwert	Jahr	Standort	T (°C)	r.F. (%)	Sonnenschein (h)	SO ₂ (µg/m ³)	NO ₂ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)	CO (mg/m ³)	Niederschlag: (mm)
2	a	1991	Messina	18,6	65	2457					859
2	a	1992		19,2	69,7	2382					611
2	a	1993		18,8	72	2516	16,4	47,2		3,8	1020
2	a	1994		19,2	70	2571	20,7	45,2		3,0	791
2	a	1995					25,0	85,2	14,1	2,6	
3	a	1991	Göteborg	8,5	78		9,5	29,4	38,4	0,7	646
3	a	1992		9,2	78		9,7	28,0	37,2	0,6	
3	a	1993		7,7	77		7,4	25,9	36,2	0,6	888
3	a	1994		8,2	77		5,0	26,9	44,1	0,5	1030
3	a	1995									
4	a	1991	Moskau	6,4	75	1542	23,8	42,8			839
4	a	1992		6,5	70	1570	31,8	40,7			556
4	a	1993		5,2	76	1519	25,8	33,9			866
4	a	1994		4,0	73	1720	15,8	32,2			770
4	a	1995		5,6	69	1831	16,1	27,5			568
5	a	1991	München	8,1	76	1767	10,3	53,3	31,0	1,5	988
5	a	1992		9,6	77	1725	8,2	46,6	37,9	1,4	935
5	a	1993		8,9	79	1671	9,1	45,1	39,5	1,1	1008
5	a	1994		10,4	79	1801	7,0	49,9	41,9	1,1	965
5	a	1995		8,9	80	1615	6,42	42,4	37,4	1,0	1046
6	a	1991	Wien	10,0	71	1750	27,7	37,7			638
6	a	1992		12,0	70	2005	19,7	31,6			492
6	a	1993		11,3	74	1937	17,3	47,3			483
6	a	1994		12,7	72	2058	12,4	37,0			529
6	a	1995									
7	a	1991	Stockholm	7,6	74	1604	6,4	27,9	39,1		511
7	a	1992		7,7	70		5,8	27,4	44,4		533

Nr	Mittelwert	Jahr	Standort	T (°C)	r.F. (%)	Sonnenschein (h)	SO ₂ (µg/m ³)	NO ₂ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)	CO (mg/m ³)	Niederschlag: (mm)
7	a	1993	Stockholm	6,8	71		5,5	24,7	47,2	2,0	572
7	a	1994		7,2	71		4,1	24,2	46,4	2,0	827
7	a	1995		6,9	73		4,1	20,7	42,8	1,8	556
8	a	1991	Arles	14,5	71	2674	20,0	30,0			544
8	a	1992		14,8	72	2570	8,4	26,8			417
8	a	1993		14,5	71,3	2639					558
8	a	1994									
8	a	1995									
10	a	1999	Paris	13,0	72,8						714
10	a	2000		13,1	74,3		12	50			777

Tabelle 29: Jahresmittelwerte für klimatische Parameter und Schadgaskonzentrationen an den einzelnen Expositionsorten

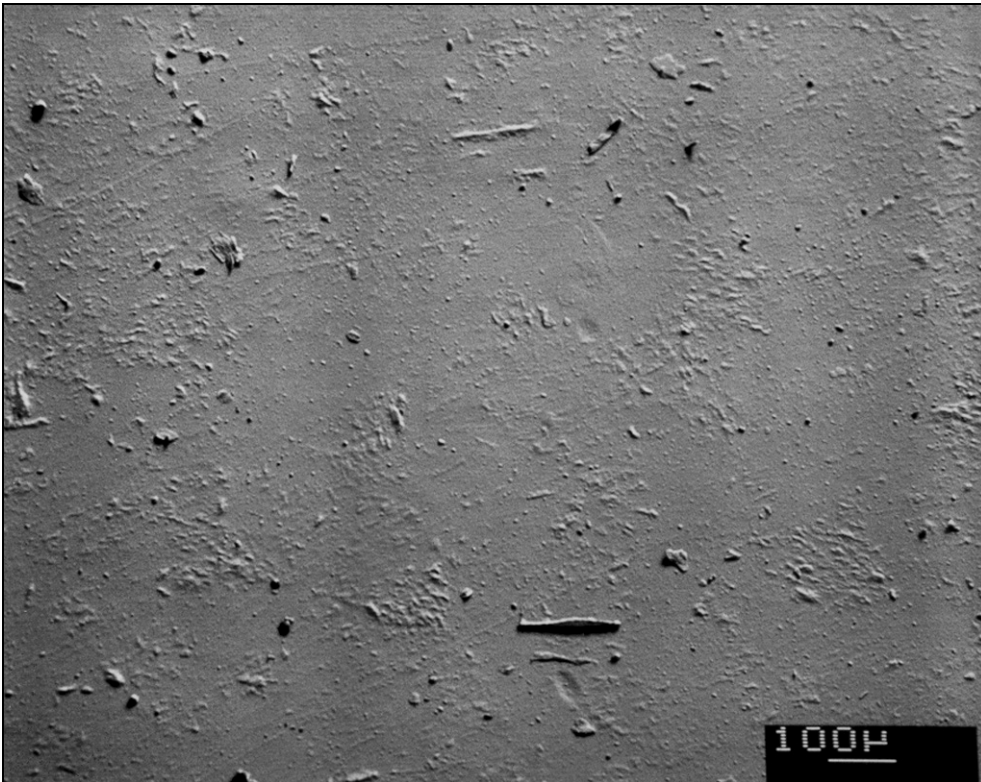


Abb. 136: Silikon-Oberflächenabdruck Carrara Marmor vor Exposition

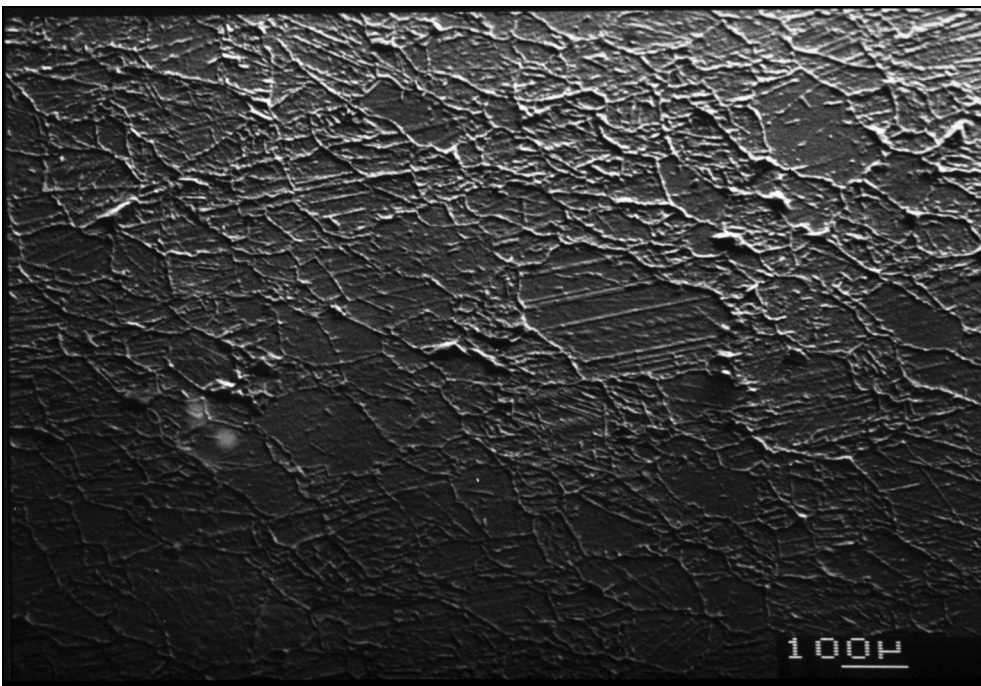


Abb. 137: Silikon-Oberflächenabdruck Carrara Marmor nach neun Monaten Exposition in München

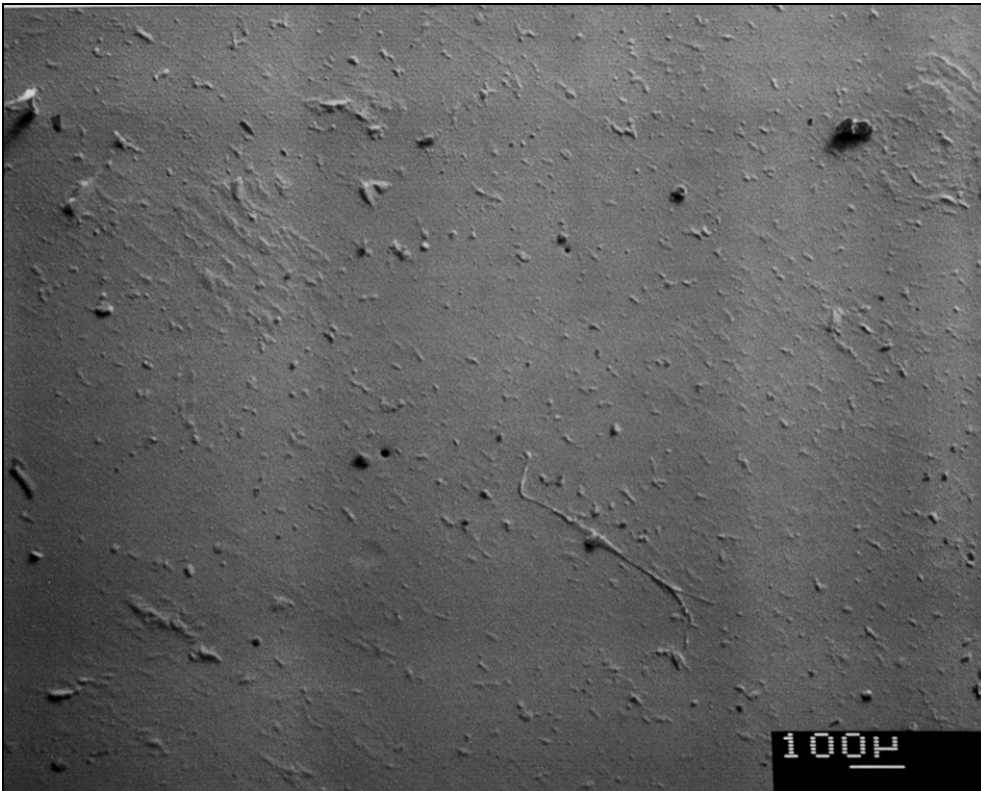


Abb. 138: Silikon-Oberflächenabdruck Laaser Marmor vor Exposition

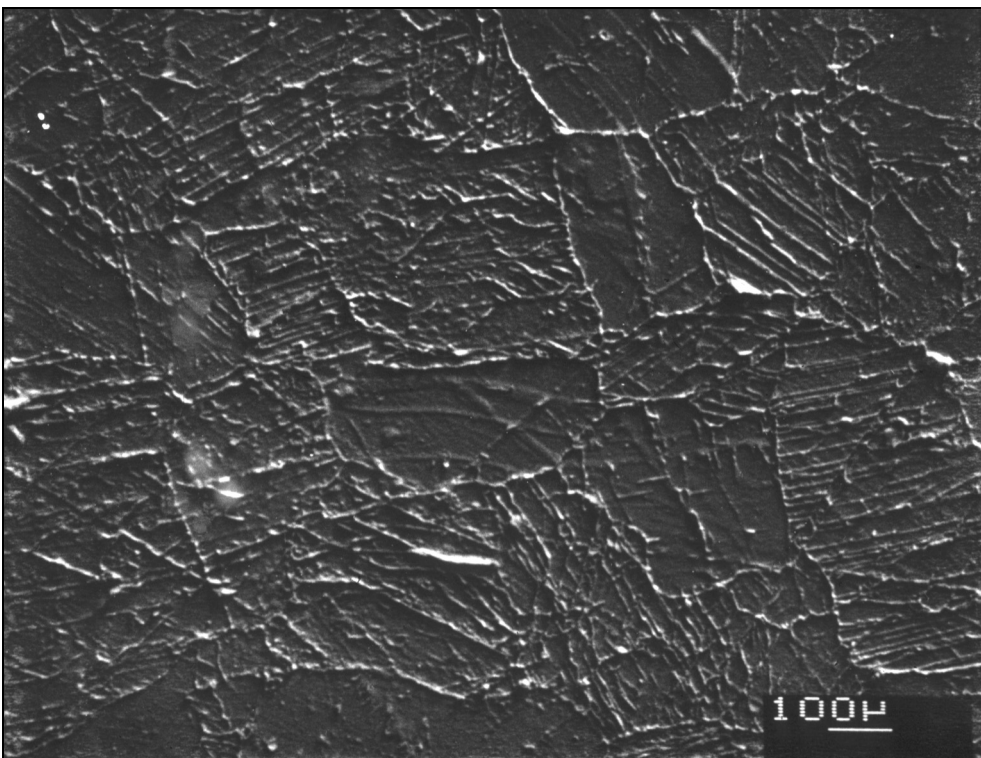


Abb. 139: Silikon-Oberflächenabdruck Laaser Marmor nach neun Monaten Exposition in München

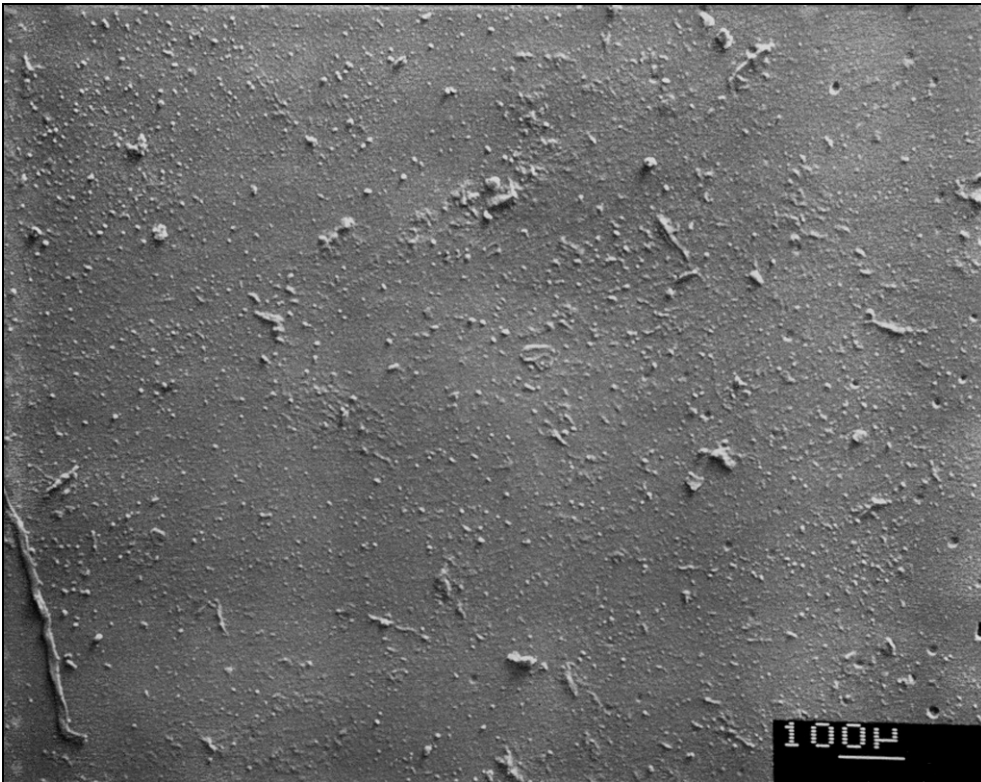


Abb. 140: Silikon-Oberflächenabdruck Pentelischer Marmor vor Exposition

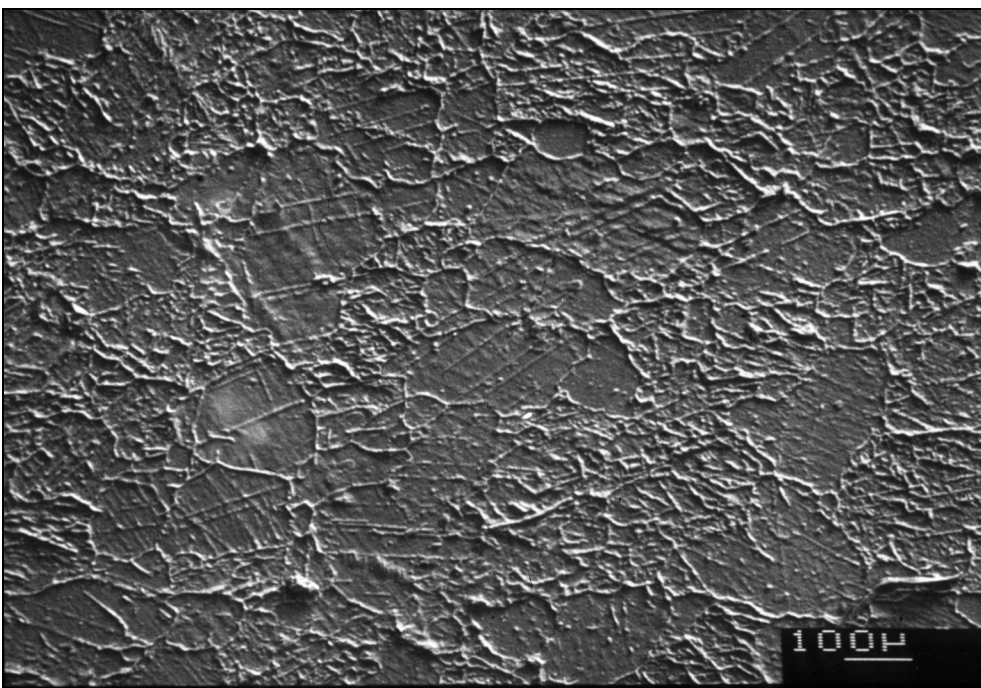


Abb. 141: Silikon-Oberflächenabdruck Pentelischer Marmor nach neun Monaten Exposition in München

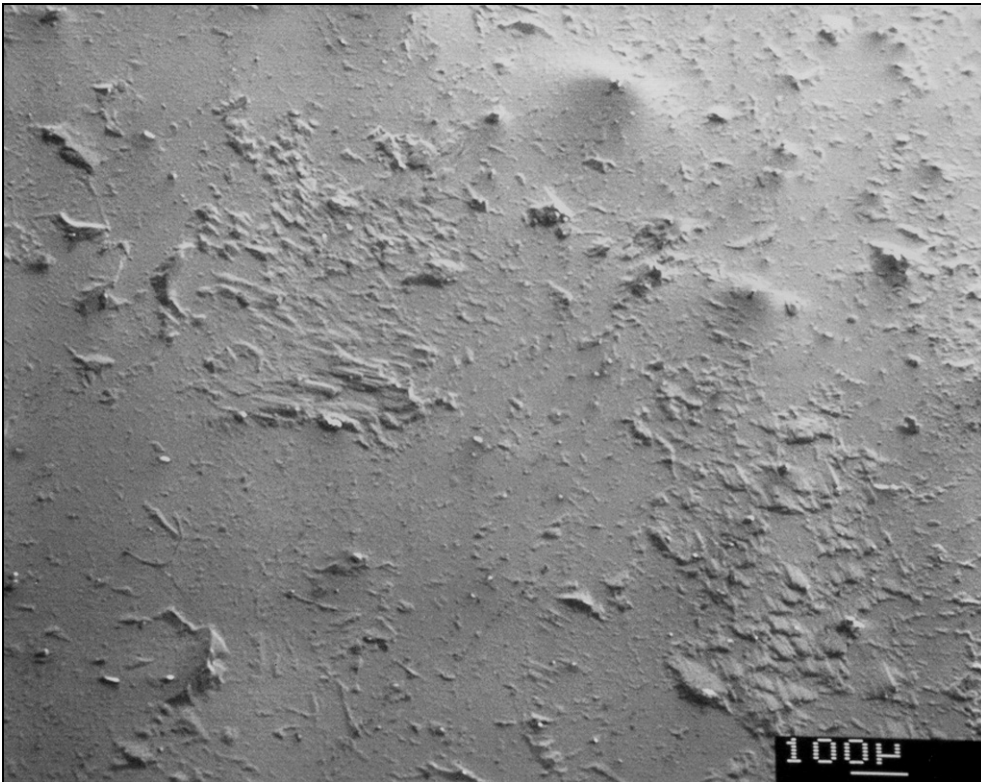


Abb. 142: Silikon-Oberflächenabdruck Ekeberg Marmor vor Exposition

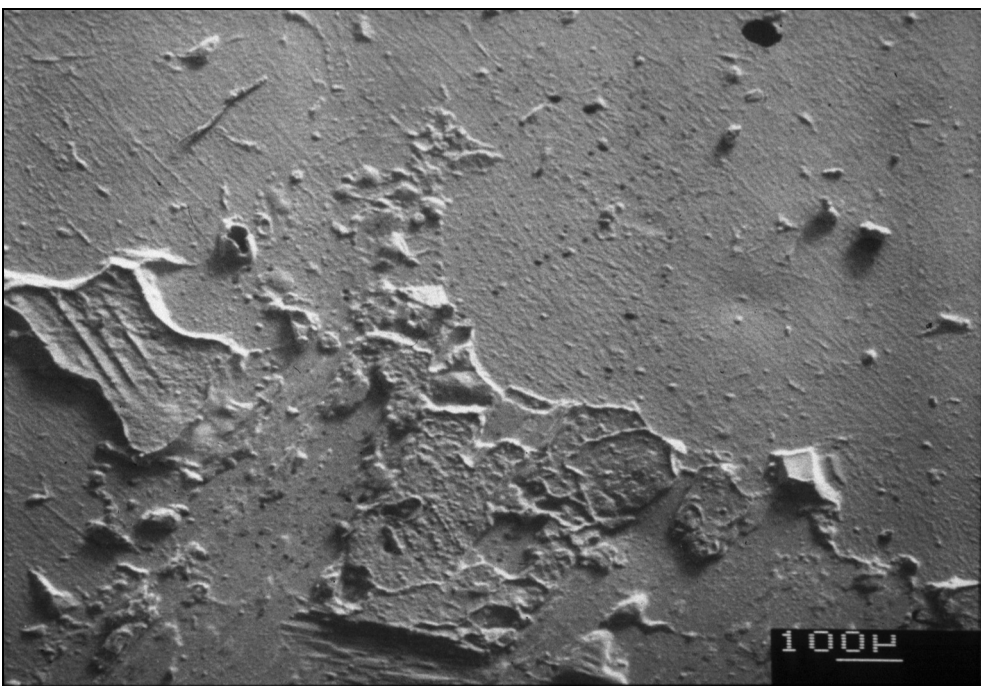


Abb. 143: Silikon-Oberflächenabdruck Ekeberg Marmor nach neun Monaten Exposition in München

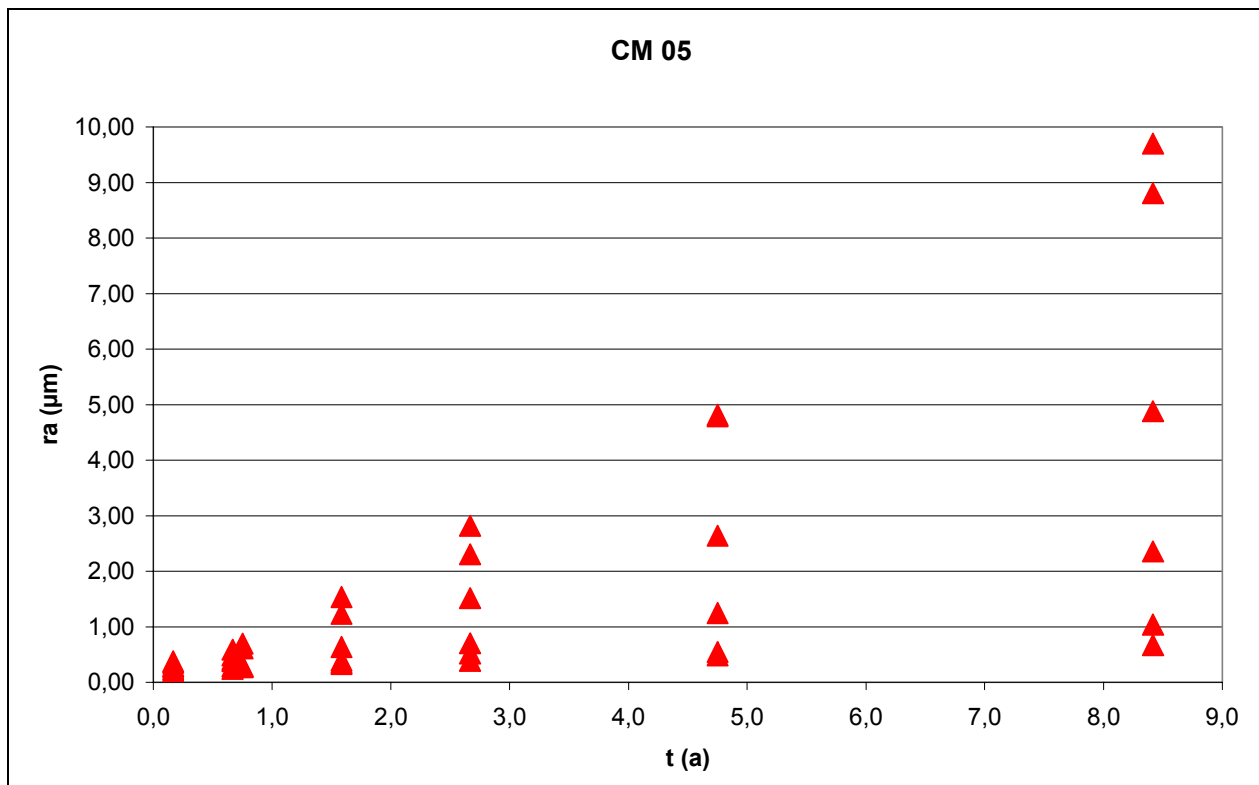


Abb. 144: Entwicklung des arithmetischen Mittenrauhwerts R_a (µm) für Carrara Marmor in München (5)

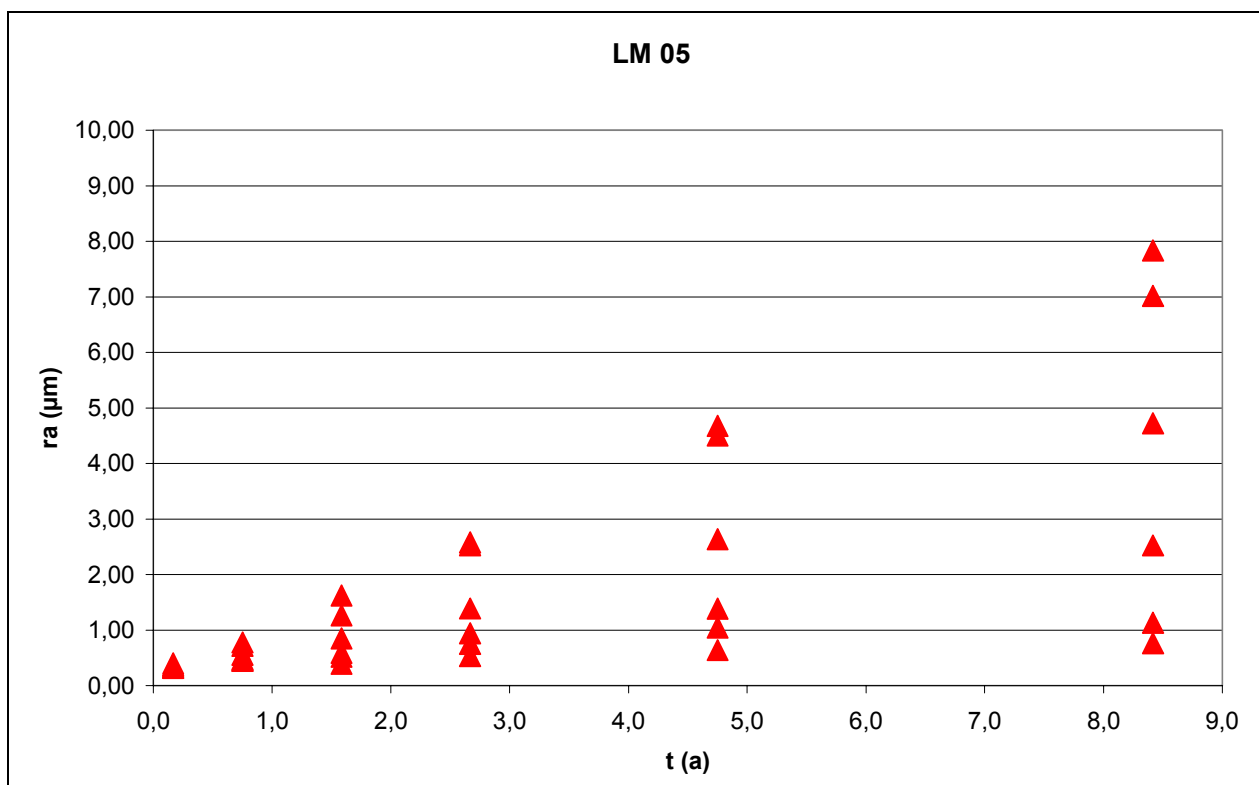


Abb. 145: Entwicklung des arithmetischen Mittenrauhwerts R_a (µm) für Laaser Marmor in München (5)

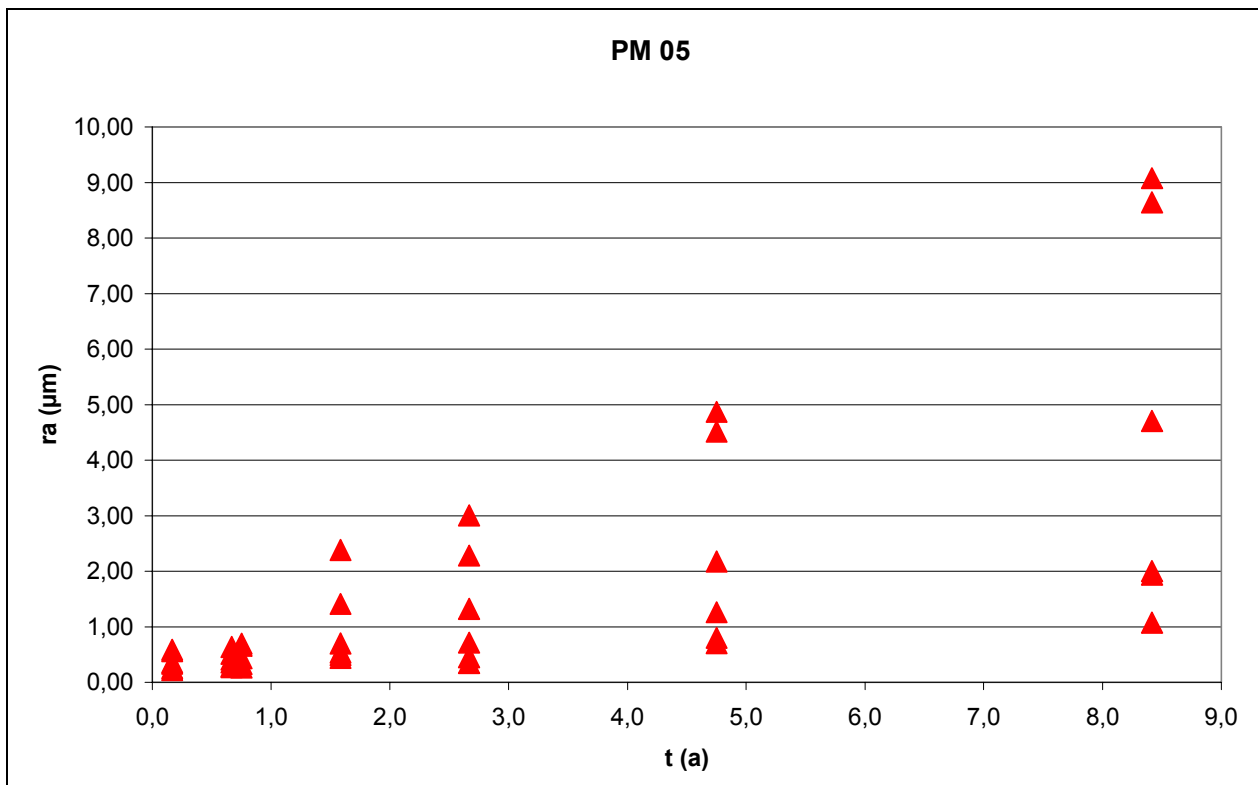


Abb. 146: Entwicklung des arithmetischen Mittenrauhwerts R_a (μm) für Pentelischen Marmor in München (5)

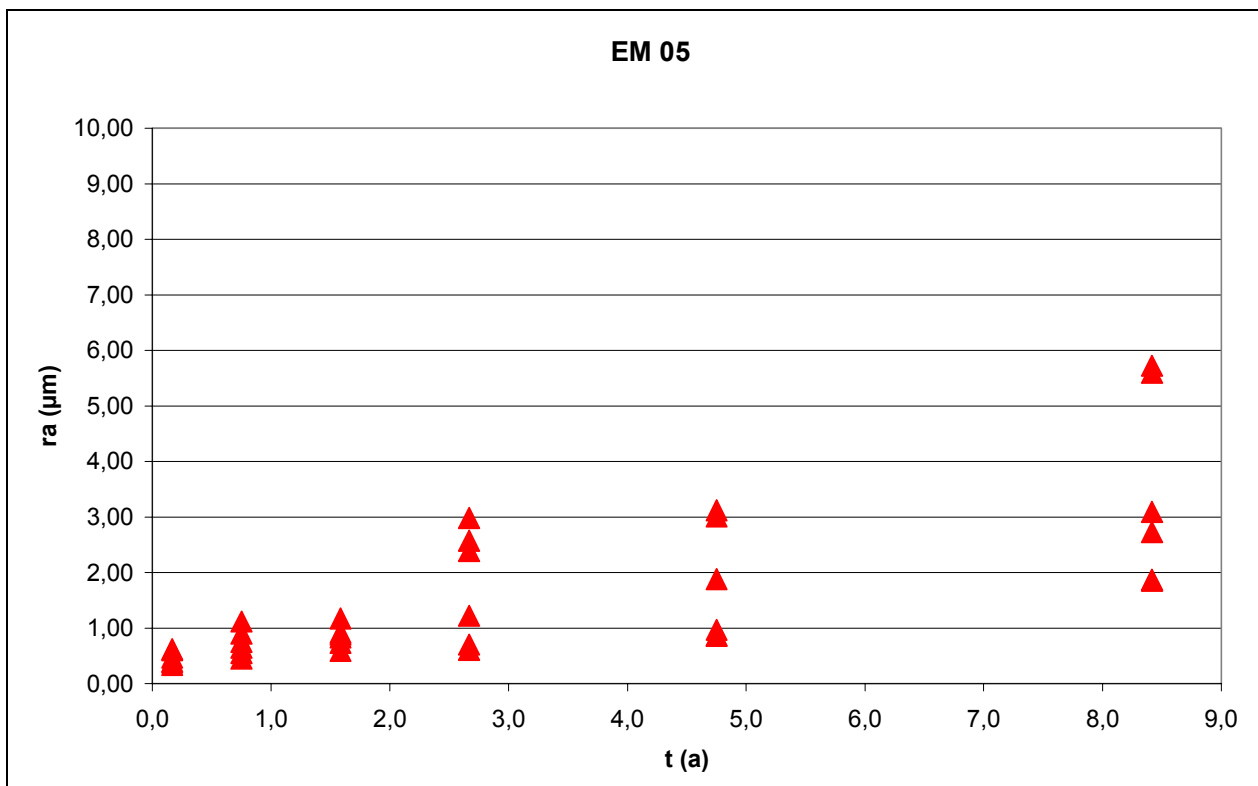


Abb. 147: Entwicklung des arithmetischen Mittenrauhwerts R_a (μm) für Ekeberg Marmor in München (5)

Marmor	Oberflächenzustand	Expositionsort	Datum	Expositionsdauer (a)	Meßzyklus	v01 (km/s)	v02 (km/s)	v03 (km/s)	v04 (km/s)	v05 (km/s)	dv5-v1 (km/s)	dv3-v1 (km/s)	V _{avg} (km/s)	V _{avg} (1,3) (km/s)
C	C	5	Jan 92	0,0	0	5,37	4,61						4,99	5,37
C	C	5	Sep 92	0,7	1	4,95	3,71	4,70	4,98	4,59	-0,36	-0,25	4,59	4,83
C	C	5	Aug 93	1,6	2	4,86	3,78	4,67	4,98	4,35	-0,51	-0,18	4,53	4,77
C	C	5	Sep 94	2,7	3	4,65	3,71	4,62	4,57	4,85	0,21	-0,03	4,48	4,63
C	C	5	Sep 96	4,7	4	4,39	3,20	4,55	4,27	4,39	0,00	0,16	4,16	4,47
C	C	5	Jun 00	8,5	5	4,30	2,92	4,30	4,26	4,59	0,29	0,00	4,07	4,30
E	C	5	Jan 92	0,0	0	5,57	5,62						5,59	5,57
E	C	5	Sep 92	0,7	1	6,06	5,82	5,22	5,29	4,76	-1,30	-0,84	5,43	5,64
E	C	5	Aug 93	1,6	2	5,74	5,50	5,08	5,08	4,59	-1,15	-0,66	5,20	5,41
E	C	5	Sep 94	2,7	3	5,26	4,80	5,08	4,98	4,67	-0,59	-0,18	4,96	5,17
E	C	5	Sep 96	4,7	4	5,39	4,66	5,03	5,15	4,63	-0,76	-0,36	4,97	5,21
E	C	5	Jun 00	8,5	5	5,02	4,43	4,98	5,03	4,76	-0,25	-0,03	4,84	5,00
L	C	5	Jan 92	0,0	0	4,72	5,19						4,95	4,72
L	C	5	Sep 92	0,7	1	5,02	5,29	4,89	4,83	4,50	-0,51	-0,13	4,91	4,95
L	C	5	Aug 93	1,6	2	4,89	4,97	5,08	4,74	4,50	-0,38	0,20	4,84	4,99
L	C	5	Sep 94	2,7	3	5,02	4,63	5,12	4,69	4,50	-0,51	0,10	4,79	5,07
L	C	5	Sep 96	4,7	4	4,78	4,27	5,03	4,55	4,39	-0,39	0,25	4,60	4,91
L	C	5	Jun 00	8,5	5	4,76	4,69	5,02	4,74	4,35	-0,42	0,25	4,71	4,89
P	C	5	Jan 92	0,0	0	5,81	6,26						6,03	5,81
P	C	5	Sep 92	0,7	1	5,45	5,99	4,89	5,08	4,76	-0,69	-0,56	5,23	5,17
P	C	5	Aug 93	1,6	2	5,26	5,58	4,92	4,88	4,67	-0,59	-0,34	5,06	5,09
P	C	5	Sep 94	2,7	3	5,02	4,97	5,05	4,83	4,85	-0,16	0,03	4,94	5,03
P	C	5	Sep 96	4,7	4	4,78	5,13	4,97	4,76	4,46	-0,31	0,19	4,82	4,87
P	C	5	Jun 00	8,5	5	4,59	4,85	4,89	4,44	4,76	0,17	0,30	4,71	4,74
C	P	5	Jan 92	0,0	0	5,39	5,54						5,47	5,39
C	P	5	Sep 92	0,7	1	5,15	4,74	5,08	4,98	4,85	-0,30	-0,07	4,96	5,12
C	P	5	Aug 93	1,6	2	4,89	4,29	4,79	4,65	4,42	-0,46	-0,09	4,61	4,84
C	P	5	Sep 94	2,7	3	4,79	4,34	4,73	4,74	4,50	-0,29	-0,06	4,62	4,76
C	P	5	Sep 96	4,7	4	4,29	3,45	4,44	4,31	4,39	0,10	0,15	4,17	4,37
C	P	5	Jun 00	8,5	5	4,18	3,61	4,07	4,12	4,27	0,09	-0,11	4,05	4,13
E	P	5	Jan 92	0,0	0	5,76	5,94						5,85	5,76
E	P	5	Sep 92	0,7	1	5,97	5,66	5,30	5,41	4,76	-1,21	-0,67	5,42	5,63
E	P	5	Aug 93	1,6	2	5,57	5,43	5,19	5,08	4,50	-1,07	-0,38	5,15	5,38
E	P	5	Sep 94	2,7	3	5,22	4,85	5,15	5,18	4,95	-0,27	-0,07	5,07	5,19
E	P	5	Sep 96	4,7	4	5,17	4,66	5,03	5,00	4,27	-0,90	-0,14	4,83	5,10
E	P	5	Jun 00	8,5	5	4,95	4,80	4,98				0,03	4,91	4,97
L	P	5	Jan 92	0,0	0	4,65	5,06						4,85	4,65
L	P	5	Sep 92	0,7	1	4,82	5,09	4,89	4,69	4,27	-0,55	0,06	4,75	4,86
L	P	5	Aug 93	1,6	2	4,86	5,16	5,08	4,48	4,20	-0,65	0,23	4,76	4,97

Marmor	Oberflächenzustand	Expositionsort	Datum	Expositions- dauer (a)	Meßzyklus	v01 (km/s)	v02 (km/s)	v03 (km/s)	v04 (km/s)	v05 (km/s)	dv5-v1 (km/s)	dv3-v1 (km/s)	V _{avg} (km/s)	V _{avg} (1,3) (km/s)
L	P	5	Sep 94	2,7	3	4,98	4,97	5,22	4,65	4,59	-0,40	0,24	4,88	5,10
L	P	5	Sep 96	4,7	4	4,66	4,23	5,10	4,35	4,10	-0,56	0,44	4,49	4,88
L	P	5	Jun 00	8,5	5	4,67	4,39	4,95	4,37	4,13	-0,54	0,28	4,50	4,81
P	P	5	Jan 92	0,0	0	6,11	5,54						5,83	6,11
P	P	5	Sep 92	0,7	1	5,79	4,85	5,30	5,41	4,95	-0,83	-0,49	5,26	5,54
P	P	5	Aug 93	1,6	2	5,83	4,53	5,49	5,46	4,95	-0,88	-0,34	5,25	5,66
P	P	5	Sep 94	2,7	3	5,70	4,39	5,66	5,46	4,85	-0,84	-0,04	5,21	5,68
P	P	5	Sep 96	4,7	4	5,63	4,02	5,72	5,49	5,00	-0,63	0,09	5,17	5,68
P	P	5	Jun 00	8,5	5	5,41	3,89	5,74	5,29	5,49	0,08	0,33	5,17	5,58

Tabelle 30: Übersicht über die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit v_l (km/s) der EUROMARBLE Prüfkörper am Expositionsort München

			CM			CM			PM			PM			EM			EM	
	n	RW _{grav} (µm/a)	Std.Fehler	n	RW _{run-off} (µm/a)	Std.Fehler	n	RW _{grav} (µm/a)	Std.Fehler	n	RW _{run-off} (µm/a)	Std.Fehler	n	RW _{grav} (µm/a)	Std.Fehler	n	RW _{run-off} (µm/a)	Std.Fehler	
Gesamte Stichprobe	51	14,53	0,91	31	9,79	0,44	51	16,11	0,80	31	9,65	0,45	51	10,02	1,25	31	3,15	0,17	
1-R	7	15,13	2,90	4	9,91	1,35	7	19,11	1,30	4	8,75	1,15	7	7,47	2,34	4	3,14	0,46	
	2	1	12,54				1	17,21					1	9,48					
	5	3	19,03	0,45	3	11,26	0,07	3	22,32	0,30	3	9,67	0,99	3	10,19	0,57	3	3,60	0,12
	7			1	5,86					1	6,01					1	1,78		
	9	1	-1,40				1	13,29					1	-6,45					
	10	2	18,83	0,15			2	18,16	0,45				2	9,35	0,43				
2-S1 NP6	9	12,01	2,16	4	8,26	1,00	9	13,56	1,96	4	8,64	0,99	9	6,96	1,28	4	2,93	0,40	
	2	1	12,13				1	17,64					1	12,08					
	5	3	16,73	0,71	3	9,23	0,37	3	17,75	0,06	3	9,63	0,11	3	9,35	0,33	3	3,33	0,10
	7	2	6,01	0,20	1	5,36		2	6,52	0,39	1	5,68		2	2,11	0,51	1	1,74	
	9	1	-0,07				1	4,42					1	2,03					
	10	2	16,90	0,33			2	16,84	0,87				2	8,13	0,15				
3-S2 EHDP	7	13,02	2,87	4	9,58	1,04	7	17,29	3,32	4	9,23	1,00	7	6,76	1,33	4	2,63	0,36	
	2	1	9,61				1	34,41					1	9,13					
	5	3	19,01	0,32	3	10,60	0,17	3	17,68	0,61	3	10,18	0,46	3	7,69	0,20	3	2,97	0,15
	7			1	6,49					1	6,39					1	1,61		
	9	1	-1,98				1	5,10					1	-0,94					
	10	2	13,22	0,43			2	14,26	0,36				2	8,02	1,31				
4-S3 AQ7	5	18,40	0,47	3	11,20	0,40	5	18,15	0,28	3	11,48	0,60	5	8,88	0,20	3	3,49	0,23	
	5	3	19,12	0,31	3	11,20	0,40	3	18,42	0,22	3	11,48	0,60	3	8,76	0,25	3	3,49	0,23
	10	2	17,31	0,02			2	17,75	0,63				2	9,07	0,39				
5-MM	5	14,89	4,14	4	10,58	1,57	5	17,34	3,14	4	10,56	1,66	5	21,52	10,30	4	3,05	0,53	
	2	1	17,83				1	21,92					1	8,99					
	5	3	19,41	0,08	3	12,13	0,34	3	19,93	0,78	3	12,19	0,48	3	11,99	0,48	3	3,55	0,25
	7			1	5,92					1	5,69					1	1,54		

			CM			CM			PM			PM			EM			EM	
	n	RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$)	Std.Fehler	n	$RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$)	Std.Fehler	n	RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$)	Std.Fehler	n	$RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$)	Std.Fehler	n	RW_{grav} ($\mu\text{m/a}$)	Std.Fehler	n	$RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$)	Std.Fehler	
	9	1	-1,62				1	4,98					1	62,63					
	10																		
6-BI	6	16,45	1,45	4	9,72	1,35	6	15,41	2,28	4	10,48	1,73	6	13,94	3,93	4	3,62	0,57	
	2	1	11,23				1	11,34					1	6,80					
	5	3	18,58	0,83	3	11,04	0,48	3	18,53	0,85	3	12,14	0,71	3	10,99	0,16	3	4,16	0,22
	7			1	5,79					1	5,50					1	1,98		
	9	1	12,89				1	6,01					1	33,29					
	10	1	18,82				1	19,55					1	10,56					
7-BH	6	14,84	2,80	4	9,54	1,54	6	15,61	1,67	4	9,02	1,40	6	9,82	0,39	4	3,03	0,44	
	2	1	16,83				1	15,20					1	8,75					
	5	3	18,04	0,84	3	11,06	0,36	3	17,52	0,04	3	10,42	0,12	3	10,52	0,33	3	3,46	0,16
	7			1	4,99					1	4,84					1	1,74		
	9	1	1,03				1	7,56					1	8,72					
	10	1	17,06				1	18,31					1	9,91					
8-HY	6	13,61	2,78	4	9,89	1,68	6	13,50	2,52	4	9,50	1,50	6	9,06	0,77	4	3,38	0,81	
	2	1	10,62				1	10,80					1	7,32					
	5	3	17,26	0,50	3	11,56	0,30	3	17,20	0,32	3	10,97	0,44	3	10,38	0,49	3	4,08	0,58
	7			1	4,88					1	5,11					1	1,28		
	9	1	0,96				1	2,03					1	6,31					
	10	1	18,30				1	16,57					1	9,62					

Tabelle 31: Jährliche Rückwitterung RW_{grav} und $RW_{run-off}$ ($\mu\text{m/a}$) für Carrara, Laaser und Ekeberg Marmor berechnet für die einzelnen Behandlungsgruppen und Expositionsorte

Region	Zuordnung	Bemerkung	Ref.
3750	SiOH	v (OH) isoliert	[292]
3650	SiOH	v (OH) innere, mit Wasserstoffbrücken verbunden	[292]
3540	SiOH	v (OH) geminal Oberfläche	[292]
3400	SiOH	v (OH) (vs) molekulares H_2O	[294]
3250	SiOH	v (OH) assoziiert	[293]
2980±20	CH_3O	ν_{as} (CH)	[299]
2960±10	CH_3	ν_{as} (CH) (m)	[299]
2925±10	CH_2	ν_{as} (CH) (m)	[299]
2880±10	CH_3O	ν_s (CH)	[299]
2870	CH_3	ν_s (CH) (m)	[299]
2850±10	CH_2	ν_s (CH) (m)	[299]
1720	MEK	CO Carbonyl Methylketon	[299]
1650	OH	$\delta(\text{OH})$ Molekulares adsorbiertes H_2O	[294]
1627	OH	$\delta(\text{OH})$ Molekulares H_2O	[292]
1460±15	CH_2O	δ (CH_2)	[299]
1450±10	CH_3O	$\delta_{as, s}(\text{CH}_3)$	[299]

Region	Zuordnung	Bemerkung	Ref.
1420±15	Si(CH ₃)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	[299]
1410	Si(CH ₃)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (w)	[293]
1375	CH ₃	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	[299]
1280-1255	Si(CH ₃)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ (s)	[299]
1258 ± 5	Si(CH ₃)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ Methyl Deformation	[293, 299]
1220	SiOSi	$\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ (LO)	[285]
1190-1100	SiOC	ν_{as} (SiOC) (vs)	[299]
1190	Si(OCH ₃) ₄	ρ (CH ₃) (s)	[295]
1160	SiOSi	(vs) SiOSi Brücken in Silikatstrukturen	[294]
1125-1010	SiOSi	$\nu_{\text{as}}(\text{SiO})$ (vs)	[299]
1120	SiOH	$\delta(\text{SiOH})$ Oberflächensilanol (vw)	[294]
1110-1000	SiOC	ν_{as} (SiOC) (vs)	[295]
1107-1100	SiOC	ν_{as} (SiO) (vs)	[293]
1102	Opal	(vs) (SiO)	[296]
1100	SiOCH ₃	ν_{as} (SiOC) (vs)	[295]
1100	SiOC	ν (CO) analog Ether	[293]
1100-1075	SiOC ₂ H ₅	ν (CO) Doppelpeak	[293]
1100-1000	SiOSi	ν_{as} (SiO)	[293]
1100-947	SiOC	ν_{s} (SiO)	[293]
1090	Si(OR) ₄	ν_{as} (SiOC) (vs)	[295]
1090	SiOSi	ν_{as} (SiOSi) (vs) mit 1020 in Siloxanen	[295]
1090	C ₂ H ₅ OH	CO Doppelpeak mit 1050	[295]
1080	SiOSi	$\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ (TO)	[285]
1075	SiOSi	SiOSi Streckschwingung in Silikaten (vs)	[294]
1050	C ₂ H ₅ OH	CO Doppelpeak mit 1090	[295]
1028	CH ₃ OH	ν (CO)	[295]
1020	SiOSi	ν_{as} (SiOSi) (vs) mit 1090 in Siloxanen	[295]
1000	SiO ⁻	SiO Streckschwingung ionis. SiO ⁻ Oberfl. (m)	[294]
960	SiOH	ν (SiOH) typische f. Gelstrukturen	[285]
950	SiOH	SiO Streckschwingung Oberflächensilanol	[297]
950	SiOH	δ (SiOH) (out of plane-) Beugeschwingung	[298]
910-835	SiOH	ν (SiO)	[299]
900-885	SiOH	aliphatisches Silanol	[293]
880	C ₂ H ₅ OH		[295]
870	SiOSi	SiO Streckschwingung SiOSi Oberfl.brücken (m)	[294]
870	SiOH	δ (SiOH) freie Oberfl. Silanolgruppen	[297]
850-840	OSi(CH ₃)	ν (Si-C) terminale Siloxangruppen	[293, 295]

Region	Zuordnung	Bemerkung	Ref.
850-800	SiOC	ν_s (s) SiOC	[295, 299]
850-760	SiC	ν_{as} (SiC) (s)	[299]
800	OSiO	SiO Streckschwingung in OSiO Brücken (m)	[294]
800	SiOSi	ν_s (s) SiOSi in Silikatgerüst	[292]
800-770	OSi(CH ₃)	Si-C Streckschw. der Nebenkette der Alkoxygruppe	[293]
790	Opal	(s)	[296]
780-775	O ₃ SiCH ₃	ρ (CH ₃) (s)	[295]
766	Si(CH ₃)	ν_s (SiC) (s)	[295]
765	Si(CH ₃)	Methyl rocking	[293]
760-560	SiC	ν_s (SiC) (w)	[299]
650	OH	ν (OH) breit, alle Alkohole	[295]
540-460	SiOSi	ν_s (SiO) (w)	[299]
503	Opal	(Schulter)	[296]
500-440	Si (OC ₂ H ₅) ₃	δ (SiOC) (s)	[295]
476	Opal	(vs)	[296]
460	SiOSi	δ (SiOSi) Gerüstschwingung	[285]

Tabelle 32: Zuordnung der FT-IR-Banden organischer und anorganischer Siliciumverbindungen

Zeit (h)	(d)	3600-3150 cm ⁻¹	rel area/ Si-O	3050-2800 cm ⁻¹	rel area/ Si-O	1260-1140 cm ⁻¹	rel area/ Si-O	1140-1000 cm ⁻¹	rel area/ Si-O	1260-1000 cm ⁻¹	1000-850 cm ⁻¹	rel area/ Si-O	850-740 cm ⁻¹	rel area/ Si-O	Σ
0,0	0,0	1,83	0,01	81,87	0,33	-8,03	-0,03	132,49	0,53	251,84	58,61	0,23	75,58	0,30	595,69
0,5	0,0	3,76	0,02	36,13	0,21	-3,50	-0,02	109,55	0,64	171,83	35,69	0,21	48,11	0,28	403,08
15,0	0,6	11,66	0,07	24,88	0,15	0,17	0,00	98,10	0,60	164,86	16,57	0,10	20,85	0,13	338,46
22,0	0,9	12,01	0,07	23,71	0,14	0,90	0,01	105,27	0,61	173,63	15,32	0,09	19,97	0,12	352,17
40,0	1,7	14,87	0,09	20,86	0,13	2,65	0,02	94,94	0,57	165,47	14,57	0,09	17,69	0,11	332,39
46,0	1,9	14,78	0,09	19,24	0,12	2,70	0,02	92,44	0,58	160,65	13,81	0,09	16,55	0,10	321,49
68,0	2,8	15,35	0,10	17,98	0,11	3,04	0,02	91,38	0,57	159,12	12,69	0,08	15,83	0,10	316,72
184,0	7,7	16,47	0,11	11,48	0,08	4,94	0,03	81,43	0,55	148,56	10,02	0,07	11,17	0,08	285,35
208,0	8,7	17,81	0,12	10,95	0,07	5,03	0,03	79,98	0,55	146,74	10,01	0,07	10,63	0,07	282,44
231,0	9,6	17,26	0,12	10,73	0,07	5,06	0,04	77,43	0,54	144,15	9,49	0,07	10,09	0,07	275,48
255,0	10,6	17,71	0,13	9,52	0,07	5,08	0,04	75,67	0,53	141,59	9,84	0,07	9,89	0,07	270,56
327,0	13,6	18,34	0,13	8,60	0,06	5,57	0,04	76,03	0,53	142,85	10,08	0,07	9,35	0,07	272,09
382,0	15,9	17,13	0,12	8,20	0,06	5,67	0,04	73,38	0,53	139,49	8,82	0,06	8,47	0,06	262,41
400,0	16,7	17,35	0,12	7,53	0,05	5,83	0,04	74,56	0,53	140,83	8,97	0,06	8,20	0,06	264,52
424,0	17,7	16,96	0,12	7,36	0,05	5,71	0,04	72,49	0,52	138,63	8,50	0,06	8,19	0,06	259,07
494,0	20,6	18,48	0,13	6,48	0,05	5,99	0,04	71,81	0,52	138,22	9,68	0,07	7,98	0,06	259,88
540,0	22,5	16,72	0,12	6,66	0,05	5,55	0,04	70,74	0,52	136,59	8,76	0,06	7,84	0,06	254,09
563,0	23,5	17,44	0,13	6,25	0,05	5,78	0,04	71,09	0,52	135,82	8,49	0,06	7,54	0,06	253,64
588,0	24,5	16,70	0,12	5,51	0,04	5,77	0,04	71,14	0,52	137,04	9,07	0,07	7,47	0,05	252,71
659,0	27,5	16,81	0,13	5,33	0,04	6,17	0,05	68,63	0,51	133,73	7,53	0,06	6,98	0,05	245,19
708,0	29,5	15,06	0,11	4,46	0,03	6,73	0,05	72,35	0,52	139,75	7,49	0,05	7,22	0,05	253,06
733,0	30,5	17,08	0,13	4,33	0,03	6,62	0,05	69,45	0,51	135,92	8,42	0,06	6,63	0,05	248,45
1707,0	71,1	14,46	0,11	0,12	0,00	8,30	0,06	64,52	0,49	131,10	6,12	0,05	4,46	0,03	229,08

Tabelle 33: Ausgewählte Peakintegrale und relative Intensität in Bezug auf Si-O-Streckschwingung während der Aushärtung von Wacker OH

Rückwitterung max 94/98 (µm/a)	dw (%) 3,5 a	dw (g) 3,5 a	w (17.03.98)	wt (g)	Wirkstoffaufnahme %	Mittelaufnahme ges %	Mittelaufnahmekoeffizient (kg/cm ² ·√h)	w0 (g)	Wasseraufnahme w%	dvt-0 (km/s)	v0298 (km/s)	v0894(km/s)	v0 nach Frost-Tauwechsel (km/s)	v00 vor Frost-Tauwechsel (km/s)	Mittelkombination	Expositionsort	Nr.
0,65	0,01	0,01	61,885	61,878				61,886	0,15	0,06	4,55	3,87	3,80	7,08	W	1	4
0,93	0,02	0,01	61,918	61,908	0,05	0,19	0,04	61,887	0,14	1,62	5,97	5,17	3,55	7,08	BC	1	9
0,56	0,01	0,01	62,307	62,301	0,07	0,12	0,07	62,265	0,13	1,61	5,41	5,29	3,68	6,34	MTMOS	1	13
0,65	0,01	0,01	63,081	63,074	0,06	0,16	0,06	63,050	0,16	1,40	5,25	5,03	3,62	7,19	MAQ	1	15
0,46	0,01	0,01	61,314	61,309	0,05	0,15	0,05	61,293	0,10	1,21	5,22	4,90	3,68	7,31	MNP	1	17
0,28	0,00	0,00	62,783	62,780	0,11	0,16	0,05	62,724	0,14	1,14	6,10	5,53	4,39	7,23	MAM	1	20
0,00	0,00	0,00	61,978	61,978	0,08	0,11	0,04	61,939	0,13	1,35	4,92	4,92	3,57	5,84	MDAM	1	22
1,11	0,02	0,01	61,394	61,382	0,04	0,15	0,10	61,369	0,14	0,58	5,08	4,67	4,09	6,17	WH	1	27
0,09	0,00	0,00	61,706	61,705			0,00	61,701	0,13	0,87	4,05	4,53	3,66	7,32	Ref	1	111
-15,75	-0,27	-0,17	62,971	63,141				63,139	0,16	0,03	4,92	4,03	4,00	7,48	W	2	5
-15,19	-0,26	-0,16	61,911	62,075				62,062	0,13	0,79	5,25	4,72	3,93	7,19	W	2	30
-12,41	-0,21	-0,13	62,321	62,455	0,04	0,18	0,04	62,429	0,14	1,86	5,71	5,44	3,59	5,44	BC	2	44
-12,88	-0,23	-0,14	61,398	61,537	0,03	0,06	0,03	61,522	0,13	1,47	4,79	5,11	3,64	5,52	MTMOS	2	54
-13,15	-0,23	-0,14	62,396	62,538	0,04	0,11	0,04	62,515	0,10	1,41	4,63	4,82	3,41	6,45	MAQ	2	61
-13,99	-0,25	-0,15	61,170	61,321	0,05	0,15	0,05	61,282	0,09	1,58	3,97	4,26	2,69	6,19	MNP	2	71
-22,97	-0,39	-0,25	62,876	63,124	0,13	0,17	0,13	63,038	0,06	1,91	5,77	5,37	3,46	6,45	MAM	2	78
-21,95	-0,38	-0,24	62,519	62,756	0,07	0,10	0,07	62,708	0,15	1,43	5,41	4,95	3,51	5,94	MDAM	2	89
-20,75	-0,36	-0,22	62,722	62,946	0,03	0,12	0,08	62,928	0,13	0,82	5,34	4,79	3,97	5,99	WH	2	100
-20,01	-0,34	-0,22	62,427	62,643			0,00	62,641	0,13	0,72	5,14	4,29	3,57	7,19	Ref	2	112
			61,626	61,626				61,625	0,12	4,22		4,22	0,00		W	3	6
-15,93	-0,27	-0,17	62,524	62,696				62,681	0,14	0,18	4,82	3,82	3,64	6,17	W	3	33
			62,569	62,539	0,05	0,21	0,04	62,539	0,17	1,59		5,22	3,63	5,94	BC	3	45
			60,677	60,652	0,08	0,07	0,07	60,652	0,15	1,18		4,74	3,57	6,13	MTMOS	3	55
-15,93	-0,29	-0,17	59,836	60,008	0,04	0,13	0,04	59,987	0,15	2,11	4,77	5,44	3,33	6,38	MAQ	3	62
-27,98	-0,48	-0,30	62,448	62,750	0,05	0,13	0,05	62,720	0,14	1,34	5,32	4,87	3,53	5,29	MNP	3	72
-25,66	-0,44	-0,28	62,160	62,437	0,10	0,14	0,10	62,377	0,05	1,62	5,29	5,71	4,09	6,17	MAM	3	81
-22,05	-0,38	-0,24	61,827	62,065	0,08	0,11	0,08	62,011	0,05	1,47	5,32	5,54	4,07	5,75	MDAM	3	92
-21,03	-0,36	-0,23	62,537	62,764	0,04	0,15	0,04	62,743	0,15	1,39	5,29	5,00	3,60	6,64	WH	3	102
-26,59	-0,45	-0,29	62,790	63,077			0,00	63,074	0,13	0,59	4,38	4,42	3,84	6,19	Ref	3	113
-15,79	-0,27	-0,17	62,231	62,401				62,404	0,15	0,57	3,32	3,60	3,03	7,04	W	4	7
-13,37	-0,23	-0,14	62,013	62,157				62,140	0,14	0,82	3,50	3,96	3,14	5,35	W	4	34
			61,955	61,925	0,05	0,19	0,05	61,925	0,14	1,79		5,49	3,70	5,62	BC	4	46
-10,90	-0,19	-0,12	61,959	62,077	0,04	0,08	0,04	62,045	0,12	1,33	4,94	5,11	3,78	6,20	MTMOS	4	56
-12,20	-0,21	-0,13	62,696	62,828	0,04	0,15	0,04	62,803	0,12	1,50	5,02	5,22	3,72	6,00	MAQ	4	65
			62,587	62,556	0,05	0,14	0,05	62,556	0,15	1,83		4,75	2,92	5,37	MNP	4	73
-25,62	-0,44	-0,28	62,340	62,617	0,10	0,14	0,10	62,552	0,06	1,99	5,32	5,57	3,59	5,78	MAM	4	84
			61,845	61,804	0,08	0,08	0,06	61,804	0,12	1,61		5,68	4,07	6,34	MDAM	4	94
			63,283	63,264	0,12	0,03	0,03	63,264	0,13	1,32		5,25	3,93	6,45	WH	4	105
			60,989	60,987	0,00	0,00		60,987	0,13	0,48	4,30	3,82	3,82	7,07	Ref	4	114
-10,65	-0,19	-0,11	61,356	61,471				61,496	0,16	0,47	4,26	4,19	3,72	7,15	W	5	8
-11,58	-0,20	-0,13	61,692	61,817	0,05	0,19	0,05	61,802	0,15	1,70	5,20	4,87	3,16	6,03	BC	5	12
-12,23	-0,21	-0,13	62,290	62,422	0,06	0,11	0,06	62,396	0,15	1,35	4,72	4,92	3,57	7,79	MTMOS	5	14
-10,19	-0,18	-0,11	62,429	62,539	0,05	0,15	0,05	62,520	0,15	0,92	4,87	4,87	3,95	6,85	MAQ	5	16
-10,10	-0,17	-0,11	62,257	62,366	0,04	0,13	0,04	62,349	0,13	0,77	5,00	4,60	3,82	7,28	MNP	5	19
-21,58	-0,37	-0,23	62,000	62,233	0,15	0,20	0,15	62,151	0,08	1,67	6,34	5,32	3,64	6,85	MAM	5	21
-17,97	-0,31	-0,19	62,248	62,442	0,08	0,11	0,08	62,400	0,14	1,74	5,57	5,44	3,70	6,85	MDAM	5	23
-16,58	-0,29	-0,18	62,189	62,368	0,05	0,17	0,05	62,347	0,13	1,05	4,77	4,87	3,82	7,12	WH	5	28
-18,43	-0,32	-0,20	62,421	62,620	0,00	0,00		62,628	0,12	0,00	3,86	3,74	3,74	6,03	Ref	5	29
-11,21	-0,19	-0,12	62,157	62,278				62,254	0,16	0,76	4,84	4,38	3,62	5,41	W	5	35
-12,23	-0,21	-0,13	63,163	63,295	0,06	0,14	0,06	63,270	0,14	0,60	4,79	4,79	4,19	6,88	MAQ	5	121
-10,93	-0,19	-0,12	62,100	62,218	0,05	0,13	0,05	62,190	0,13	0,22	4,92	5,51	3,29	6,54	MNP	5	125
-11,12	-0,19	-0,12	62,539	62,659	0,04	0,08	0,04	62,624	0,13	1,99	4,62	5,65	3,66	6,54	MTMOS	5	130

Nr.	Expositionsart	Mittelkombination	v0 vor Frost-Tauwechsel (km/s)	v0 nach Frost-Tauwechsel (km/s)	vt0894(km/s)	vt0298 (km/s)	dvt-0 (km/s)	Wasseraufnahme w%	w0 (g)	Mittelaufnahmekoeffizient (kg/cm ² ·h)	Mittelaufnahme ges %	Wirkstoffaufnahme %	wt (g)	w (17.03.98)	dw (g) 3,5 a	dw (%) 3,5 a	Rückwitterung max 94/98 (µm/a)
132	5	BC	6,85	3,95	6,17	5,32	2,21	0,12	62,931	0,05	0,17	0,09	62,988	62,901	-0,09	-0,14	-8,06
134	5	WH	7,08	3,93	5,41	4,22	1,48	0,14	62,341	0,08	0,14	0,04	62,368	62,191	-0,18	-0,28	-16,40
137	5	MAM	7,15	3,72	6,19	5,73	2,47	0,13	62,984	0,04	0,17	0,13	63,064	62,820	-0,24	-0,39	-22,60
36	6	W	5,29	3,43	4,32	4,87	0,90	0,16	62,505				62,529	62,432	-0,10	-0,16	-8,99
37	6	W	7,31	4,13	4,70	4,61	0,57	0,15	62,332				62,362	62,273	-0,09	-0,14	-8,24
47	6	BC	5,31	4,04	5,47	5,60	1,43	0,14	62,493	0,04	0,18	0,06	62,531	62,447	-0,08	-0,13	-7,78
57	6	MTMOS	6,30	3,66	5,08	5,19	1,42	0,16	62,413	0,06	0,08	0,05	62,442	62,312	-0,13	-0,21	-12,04
66	6	MAQ	6,27	3,95	5,28	4,95	1,33	0,15	61,413	0,05	0,14	0,05	61,441	61,316	-0,13	-0,20	-11,58
74	6	MNP	5,99	3,97	4,89	4,99	0,92	0,12	61,900	0,08	0,13	0,05	61,938	61,854	-0,08	-0,14	-7,78
85	6	MAM	5,16	4,04	5,47	5,46	1,43	0,13	62,411	0,03	0,14	0,10	62,479	62,283	-0,20	-0,31	-18,16
96	6	MDAM	6,19	4,11	5,60	5,46	1,49	0,13	63,248	0,02	0,08	0,06	63,287	62,885	-0,40	-0,64	-37,24
107	6	WH	6,89	3,55	5,00	4,51	1,45	0,13	62,994	0,07	0,12	0,03	63,018	62,651	-0,37	-0,58	-34,00
115	6	Ref	7,12	4,17	4,67	5,08	0,51	0,13	62,836	0,00	0,00		62,835				
39	7	W	6,38	3,70	4,58		0,88	0,13	62,276				62,288				
40	7	W	6,23	3,36	4,29		0,93	0,16	62,997				63,003				
48	7	BC	6,19	3,97	4,89		0,92	0,13	61,961	0,04	0,19	0,06	61,998				
58	7	MTMOS	6,19	3,60	4,79		1,19	0,15	62,160	0,07	0,09	0,05	62,193				
67	7	MAQ	6,30	3,40	4,28		0,88	0,15	62,871	0,05	0,14	0,05	62,903				
75	7	MNP	6,64	3,49	4,34		0,85	0,14	62,539	0,08	0,15	0,06	62,582				
86	7	MAM	5,16	3,97	5,47		1,49	0,14	62,784	0,04	0,15	0,11	62,856				
97	7	MDAM	6,64	4,34	5,88		1,54	0,14	62,227	0,03	0,10	0,08	62,280				
108	7	WH	7,15	3,72	5,11		1,39	0,13	62,758	0,07	0,12	0,04	62,781				
116	7	Ref	6,68	3,57	4,14		0,57	0,15	63,447	0,00	0,00		63,447				
41	8	W	6,75	3,61	4,59	4,77	0,98	0,14	62,201				62,212	62,100	-0,11	-0,18	-10,38
42	8	W	6,13	3,26	4,14	4,22	0,88	0,14	61,601				61,578	61,482	-0,10	-0,16	-8,89
52	8	BC	6,03	4,21	5,63	5,77	1,42	0,13	62,762	0,05	0,17	0,07	62,807	62,733	-0,07	-0,12	-6,86
59	8	MTMOS	6,19	3,72	4,69	5,10	0,98	0,14	62,124	0,06	0,07	0,05	62,146	62,064	-0,08	-0,13	-7,60
70	8	MAQ	6,19	3,25	4,60	4,18	1,35	0,17	60,869	0,05	0,18	0,08	60,923	60,854	-0,07	-0,11	-6,39
77	8	MNP	6,41	3,78	4,60	4,69	0,82	0,17	61,321	0,06	0,12	0,05	61,351	61,270	-0,08	-0,13	-7,50
87	8	MAM	5,16	3,97	5,60	5,46	1,63	0,12	62,378	0,03	0,13	0,09	62,436	62,222	-0,21	-0,34	-19,82
99	8	MDAM	6,19	3,60	5,00	4,89	1,39	0,14	62,736	0,03	0,10	0,07	62,781	62,627	-0,15	-0,25	-14,27
110	8	WH	7,15	3,72	4,89	4,51	1,17	0,14	60,903	0,08	0,12	0,03	60,921	60,772	-0,15	-0,24	-13,80
117	8	Ref	7,00	3,72	4,33	4,97	0,61	0,13	63,231	0,00	0,00		63,228	63,063	-0,16	-0,26	-15,28
24	b	W	5,84	3,18	4,21		1,03	0,13	62,616				62,638				
119	b	MAQ	7,00	4,26	5,40		1,14	0,13	62,843	0,05	0,12	0,04	62,870				
124	b	MNP	6,74	3,96	5,35		1,40	0,15	61,967	0,08	0,14	0,05	61,998				
128	b	MTMOS	6,23	4,00	5,92		1,92	0,11	61,496	0,07	0,09	0,05	61,534				
131	b	BC	7,12	3,82	6,01		2,18		62,171	0,05	0,18	0,09	62,228				
133	b	WH	6,23	4,00	5,50		1,50	0,14	62,434	0,07	0,12	0,04	62,460				
135	b	MAM	7,15	3,49	6,19		2,70	0,12	61,706	0,03	0,13	0,09	61,764				

Tabelle 34: Konservierte Marmorzylinder im EUROMARBLE Expositionsprogramm – Übersicht über Ultraschallgeschwindigkeit, Gewicht und Mittelaufnahme

Parameter		BC	MTMOS	WOH
	n	18	18	18
Produktaufnahmekoeffizient (kg/m ² ·√h)	Mittelwert	2,03	2,21	2,28
	Std.Abw.	0,24	0,29	0,27
Produktaufnahme nach 25 min (kg/m ²)	Mittelwert	1,32	1,41	1,45
	Std.Abw.	0,15	0,17	0,16
Produktaufnahme dw (%)	Mittelwert	0,95	1,11	1,14
	Std.Abw.	0,10	0,09	0,10
Wirkstoffaufnahme dw (%)	Mittelwert	0,06	0,34	0,42
	Std.Abw.	0,02	0,05	0,04
Wirkstoffgehalt (%)	Mittelwert	6,46	30,47	36,63
	Std.Abw.	1,82	2,75	1,76

Tabelle 35: Kenngrößen der Festigungsbehandlung – Produkt- und Wirkstoffaufnahme der "Marmo Cotto"-Prüfkörper

	Ort		Nullmessung	t 1999	gefestigt	tw 2001	nach Bewitterung		
		n	v_{lavq} (km/s)	n	v_{lavq} (km/s)	n	v_{lavq} (km/s)	dv (%) 0-t	dv (%) t-w
BC		17	1,27	17	1,69	9	1,49	33	12
	1	3	1,20	3	1,75	0		46	
	2	3	1,32	3	1,74	2	1,66	31	4
	5	3	1,36	3	1,75	3	1,36	28	22
	7	3	1,30	3	1,68	2	1,36	30	19
	9	2	1,25	2	1,60	2	1,64	28	-2
	10	3	1,18	3	1,59	0		34	
MTMOS		18	1,25	18	1,87	9	1,68	49	10
	1	3	1,23	3	1,90	0		54	
	2	3	1,21	3	1,80	2	1,76	49	2
	5	3	1,18	3	1,72	3	1,47	45	14
	7	3	1,32	3	2,07	2	1,88	57	9
	9	3	1,30	3	1,85	2	1,72	42	7
	10	3	1,25	3	1,85	0		48	
WOH		18	1,33	18	2,96	9	1,67	123	43
	1	3	1,36	3	3,10	0		128	100
	2	3	1,39	3	3,10	2	1,88	123	39
	5	3	1,28	3	2,84	3	1,63	121	42
	7	3	1,41	3	2,90	2	1,71	106	41
	9	3	1,31	3	3,01	2	1,48	130	51
	10	3	1,21	3	2,82	0		134	
Ref		25	1,27		1,27	9	1,01	0	21
	1	10	1,30		1,30	0		0	
	2	3	1,17		1,17	2	1,04	0	11
	5	3	1,13		1,13	3	0,99	0	13
	7	3	1,15		1,15	2	1,03	0	11
	9	3	1,28		1,28	2	1,00	0	22
	10	3	1,52		1,52	0			

Tabelle 36: Ultraschallgeschwindigkeit für gefestigte Prüfkörper "Marmo Cotto"

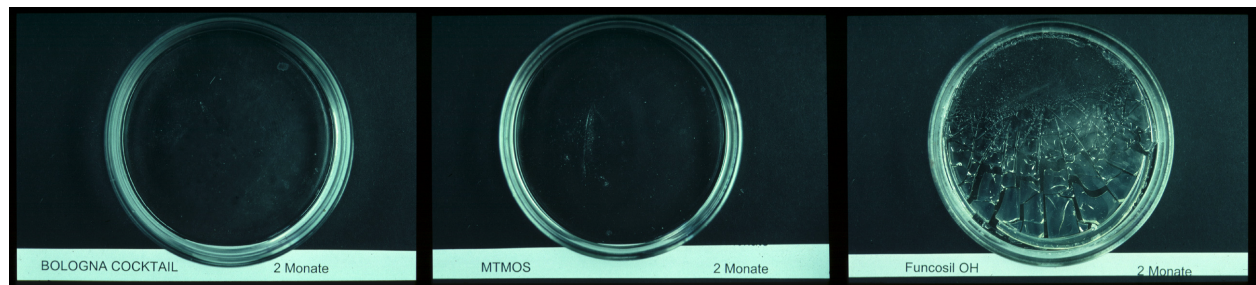


Abb. 148: Verwendete Festigungsmittel für "Marmo Cotto"-Prüfkörper nach zweimonatiger Aushärtung im Labor unter kontrollierten Klimabedingungen (20°C, 75% r.F.) (von links: *BC*, *MTMOS*, *WOH*)

		RW_{grav} (µm/a)				$RW_{run-off}$ (µm/a)	
	<i>n</i>	Mittelwert	Std.Fehler	<i>n</i>		Mittelwert	Std.Fehler
Gesamte Stichprobe	38	32,9	3,9	16		8,7	1,2
BC	10	18,4	3,3	6		6,9	1,9
	2	2	23,2	5,1	0		
	5	3	29,0	1,4	3	9,2	0,5
	7	2	5,2	1,8	3	4,5	
	9	0		0			
	10	3	13,4	3,9	0		
MTMOS	10	17,2	4,4	6		6,4	
	2	2	34,8	19,6	0		
	5	3	15,9	1,2	3	7,9	0,6
	7	2	6,1	0,6	3	4,9	
	9	0		0			
	10	3	14,3	4,1	0		
WOH	10	50,3	3,7	6		9,8	
	2	2	51,8	6,2	0		
	5	3	44,3	2,3	3	11,8	1,1
	7	2	39,6	0,1	3	7,8	
	9	0		0			
	10	3	62,3	7,7	0		
Ref	8	48,8	11,8	6		11,6	
	2	1	52,5		0		
	5	3	75,9	23,1	3	15,4	0,3
	7	2	16,1	1,8	3	7,7	
	9	0		0			
	10	2	39,1	3,5	0		

Tabelle 37: Rückwitterung RW_{grav} und $RW_{run-off}$ (µm/a) für konservierte "Marmo Cotto"-Prüfkörper extrapoliert aus gravimetrischen und run-off Daten

9.4 Technische Informationen

Anionisches Tensid

NP6

Marlophor NP6

Phosphorsäurepartialester, schwach sauer;

hüls AG, Marl (D): nicht mehr lieferbar;

Ersatz: **VPA3**

Servoxyl VPNZ 7/10, nonylphenol, ethoxyliert, phosphatiert.

CAS-Nr. 68412-53-3

SERVO DELDEN BV

Kationisches Tensid

AQ7

ABIL QUAT 3270, diquaternäres Polydimethylsiloxan

CAS-Nr. 134737-05-6

Th. Goldschmidt AG, Essen (D):

Steinschutzmittel

Steinfestiger OH (Wacker OH), oligomer, Sn-organischer Katalysator, Wirkstoffgehalt 33%

Wacker Chemie, München und Burghausen

Steinfestiger H (Wacker H), oligomer, Sn-organischer Katalysator, Wirkstoffgehalt ca. 25%

Wacker Chemie, München und Burghausen

Paraloid B 72 (in USA Acryloid B 72), Methylacrylat-Ethylmethacrylat Copolymer (98-100 %);

Monomer 0,15 %

Rohm & Haas Canada Inc., Rohm & Haas Co. USA

DRI Film (DF 104), MTMOS vorpolymerisiert, Wirkstoffgehalt 70%

General Electric, Vertrieb: CTS Altavilla (I)

MTMOS: Methyltrimethoxysilan

Nr. 24,617-4 (Sigma-Alrich)

DYNASILAN AMMO: 3-Aminopropyl-trimethoxysilan

DYNASILAN DAMO: N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

hüls AG, Marl (D)

Hydrophase Superfici, Alkylalkoxysilan, monomer, 40%

PHASE, Florenz (I)

Biozid: Algophase, 2,3,5,6-tetrachlor-4(methylsulphonyl)pyridin

PHASE, Florenz (I)

Calcit

K6LV, Fa. Mandt Wunsiedel

SERVOXYL VPNZ 7/100

Seite: 1/5

Sicherheitsdatenblatt
gemäß 91/155/EWG

Druckdatum: 28.01.99 / BUCS_01

Überarbeitet am: 25.03.98

1 Stoff-/Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

- Angaben zum Produkt
- Handelsname: SERVOXYL VPNZ 7/100
- Hersteller/Lieferant:
SERVO DELDEN BV
Langestraat 167 7491 AE
Postfach 1 7490 AA
DELDEN - Die Niederlande
Tel: +31/74/3775000
Fax: +31/74/3775075
- Auskunftgebender Bereich:
QA/S&E
Ansprechpartner: Herr Postma
Tel: +31/74/3775303 oder /3775307
Fax: +31/74/3775085

2 Zusammensetzung/Angaben zu den Bestandteilen

- Chemische Charakterisierung:

CAS-Nr.	Bezeichnung
68412-53-3	nonylphenol, ethoxylated, phosphated

- Identifikationsnummer(n)
- EG-Nummer: Freistellung (Polymer)

3 Mögliche Gefahren

- Gefahrenbezeichnung: Xi Reizend
- Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt:
R 38 Reizt die Haut
R 41 Gefahr ernster Augenschäden
R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

*** 4 Erste-Hilfe-Maßnahmen**

- nach Einatmen: Bei Beschwerden ärztlicher Behandlung zuführen.
- nach Hautkontakt:
Sofort mit Wasser und Seife abwaschen und gut nachspülen.
Bei andauernder Hautreizung Arzt aufsuchen.
- nach Augenkontakt:
Augen bei geöffnetem Lidspalt während 15 Minuten unter fließendem Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- nach Verschlucken: Bei anhaltenden Beschwerden Arzt konsultieren.

5 Maßnahmen zur Brandbekämpfung

- Geeignete Löschmittel: Wassernebel, CO₂, Löschpulver, Schaum.
- Besondere Schutzausrüstung: Vollschutzzanzug tragen.

6 Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung:

- Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen:
Schutzausrüstung tragen. Ungeschützte Personen fernhalten.
(Fortsetzung auf Seite 2)

-----D

**TH. GOLDSCHMIDT AG****SICHERHEITSDATENBLATT (91/155/EWG)**

SA0020139111	Version : 2	Stand :	04.12.96
		Datum :	19.02.99
		Seite :	1

ABIL QUAT 3270**1. Stoff/Zubereitungs- und Firmenbezeichnung***Handelsname*

ABIL QUAT 3270

Angaben zum Hersteller/Lieferanten

TH. GOLDSCHMIDT AG

Goldschmidtstr.100

D-45127 Essen/Germany

Telefon-Nr. : 0201/173-01 Telefax : 0201/173-3000

Auskunftgebender Bereich

ZA UW - Produktsicherheit

Telefon-Nr. : 0201/173-2691 Telefax : 0201/221968

Notfallauskunft

Telefon-Nr. : 0201/173-01 Telefax : 0201/173-1854

*** 2. Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen***Chemische Charakterisierung*

Diquaternäres Polydimethylsiloxan in Propylenglykol

Gefährliche Inhaltsstoffe

- Siloxanes and silicones, dimethyl, 3-{3-[(3-Cocoamidopropyl)-dimethylammonia]-2-hydroxy-propoxy}propyl group terminated,
Konzentration : > 50 bis 100 %
CAS-Nummer : 134737-05-6
Gefahrensymbole : Xi
R-Sätze : 43

*** 3. Mögliche Gefahren**

Reizend

Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt

Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

1. Erste-Hilfe-Maßnahmen*Nach Einatmen*

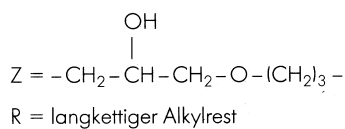
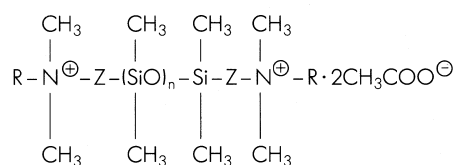
Nicht anwendbar

Nach Hautkontakt

Bei Berührung mit der Haut mit Wasser und Seife abwaschen.

Bei andauernder Hautreizung Arzt aufsuchen.

Chemische Bezeichnung: Diquaternäre Polydimethylsiloxane
CTFA adopted name: Quaternium - 80



Eigenschaften und Kennzahlen: (vorläufige Daten)	ABIL®-Quat 3270	ABIL®-Quat 3272
Farbe	Bernstein	Bernstein
Lieferform	klare Flüssigkeit	klare Flüssigkeit
Typ	kationisch	kationisch
Viskosität (25 °C) mm ² s ⁻¹	400 ± 100	1 000 ± 200
Oberflächenspannung (25 °C) mNm ⁻¹	31,5 ± 2	44 ± 2
Spezifisches Gewicht (25 °C) g/cm ³	1,014 ± 0,01	1,008 ± 0,01
Aktivgehalt %	50 ± 1	50 ± 1
Flammpunkt °C (DIN 51758)	ca. 90	ca. 90
ph-Wert 25 °C (30 % in H ₂ O)	7,2 ± 1	7,2 ± 1
Brechungsindex 25 °C	1,443 ± 0,005	1,429 ± 0,005
Löslichkeit		
bei 25 °C und einer Konzentration von 10 % in		
Wasser	L	L
Ethanol	L	L
1,2-Propylenglykol	L	L
Glycerin	L	L
Sonnenblumenöl	U	U
Paraffinöl	U	U
Isopropylmyristat	U	U
L = löslich, U = unlöslich		



FIRENZE: 50125 Firenze - Via dello Sprone, 6-8/R - Tel. 055-289113 - Fax 055-2381023
BOLOGNA: 40139 Bologna - Via T. Cremona, 7 - Tel. 051-6231295 - Fax 051-6238793

HYDROPHASE® SUPERFICI

WATER-REPELLENT EMULSIFIABLE CONCENTRATE NON-FILMFORMING, HIGH PENETRATION, FOR ALKALINE MATERIALS

Ready to use water-repellent for alkaline lapidary materials (e.g. Carrara white marble), solvent base, with 40% active constituent, with a molecular dimension around 10 Å (like the dimension of a molecule of water) which enable a very deep penetration.

CHEMICAL-PHYSICAL CHARACTERISTICS

COMPOSITION: 40% alchyl alcoxi silane monomer
APPEARANCE: white, milky liquid
SOLVENT: isopropylic alcohol
DENSITY at 20°C: approx. 0,8
VISCOSITY at 20°C: approx. 18 mPa.s
FREEZING POINT: -30°C.
FLASH POINT : 21°C.

The product is highly water-repellent and provides a high degree of protection for the treated material. It is permeable to water vapour and it is not film-forming. It does not cause chromatic alterations and is highly penetrative. It is suggested for Carrara white marble.

USE

The product is usable on marbles, mortar, plaster.

The product should be used as it is, or eventually diluting it in isopropylic alcohol at 1:1,5. The support must be clean and dry in order to insure the maximum penetration. Avoid applying to over-heated surfaces (direct sunlight) or with a strong wind or driving rain. The material to be treated should be saturated by brushing or spraying (max pressur 0,2-0,5 Bar) of the product. Uses brushes which are new and perfectly clean.

In order to avoid a non-homogeneous visual effect, the application of the product must be uniform.

Suitable to be used in mixture with ALGOPHASE, for a long protection against algae and lichens.

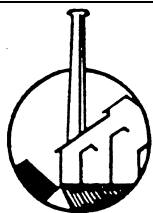
A film may form if the surface treated are not absorbent. If it occurs the film can be removed before it hardens, with alcohols, mineral spirits or surfactants. After treatment it may be advisable to protect the full surface until the full water repellancy effect has matured.

It is always recommended do small test application before use.

WARNINGS

FLAMMABLE. Non toxic. Avoid storage close to fire and under direct sunrays or at temperatures above +40°C. Stable in original sealed container for 6 months.

Note: the information contained herein is based upon the best knowledge and laboratory experiences for which PHASE is not responsible


FRANZ MANDT

GmbH & Co. KG.

Keramische Rohstoffe


Postanschrift: Franz Mandt GmbH & Co. KG. - Postfach 350 - 8592 Wunsiedel - Telefon: (09232) 3535/36 - Telefax: 09232/7545 - Telex: 641250 makro d

Eigenschaftsblatt: Kalkspat, Type K 6/L V
Charakteristik:

Calcium-Carbonat

Versandart:

gesackt per LKW

Einsatzgebiete:

 Massen allgemein
 Porzellanglasuren
 Glasuren allgemein
 Fritten und Email
 Glas
 Kunstharzgrundierungen
 PVC
 Universalfüllstoff

Lieferbare Mahlfeinheiten:

125µ, 90µ, 63µ, 40µ

Kornverteilung bei 40 µ:

> 2µ	87 %
> 5µ	58 %
> 7µ	44 %
> 10µ	30 %
> 20µ	12 %
> 30µ	4 %
> 40µ	2 %

Chemische Analyse:

(bezogen auf getrocknete Substanz)

CaCO ₃	98,9 %
MgO	0,3 %
Fe ₂ O ₃	0,05 %
SiO ₂	0,19 %
Al ₂ O ₃	0,1 %
Glühverlust	43,6 %

Mittlerer Teilchenchendurchmesser:

bei Feinheit 40µ Type K 6/LV 6 µ

Technische Kennzahlen:

Dichte(ISO 787/10)	2,7
Brechungsindex	1,59
Härte (Mohs)	3
Teilchenform:	
kristallin rhomboedrisch	
Stampfdichte	1,4 g/ml
Helligkeit (C/2°, DIN 53163)	>85
pH-Wert (ISO 787/9)	9
Ölzahl (ISO 787/5)	14
DOP-Zahl (ISO 787/5)	24

Lebenslauf

Stefan Simon

Schlossstr. 46, 82140 Olching

Geburtsdatum: 16.06.1962

Familienstand: verh., zwei Kinder (14 J. und 16 J.)

Schulausbildung:

1968-1972 Grundschule München Berg-am-Laim

1972-1976 Wilhelmsgymnasium München

1976-1980 AFCENT International School, Brunssum (Niederlande), Abschluß: Abitur

Studium:

1981-1987 Stipendiat der "Studienstiftung des Deutschen Volkes"

Studium der Chemie an der

1980-1984 Universität München

1984-1985 Uniwersytet Wroclawski, Breslau (Polen)

1985-1987 Universität München

06/87 Abschluß: Diplom

Thema der Diplomarbeit: "Der Einfluss synthetischer anionischer Tenside und solcher biogenen Ursprungs auf die Verwitterung von Marmor und anderen Kalksteinen"

Berufstätigkeit:

08/87-08/88 Wiss. Mitarbeiter im F&E-Projekt "Die Konservierung von Bronzen im Freien" der Stiftung Volkswagenwerk am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege unter der Leitung von Prof. Dr. R. Snethlage

11/88-08/93 Wiss. Mitarbeiter im F&E-Verbundprojekt "Steinzerfall" des BMFT am Geologischen Institut der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. R. Snethlage und Prof. Dr. D. D. Klemm

08/93- Freier Gutachter auf dem Fachgebiet der Konservierung und Denkmalpflege
KDC Konservierung & Denkmalpflege Consulting, Olching

10 Literatur

- 1) *Duden*. Etymologie, Band 7.- Dudenverlag Mannheim **1989**.
- 2) Y. Lintz, J. Chamay, D. Decrouez: Les marbres blancs dans l'Antiquité.- *Revue Musées de Genève* **1991**, 315, 8-15.
- 3) A. Yalouris, N. Yalouris: *Olympia*.- Ektodike Athenon S.A., Athen, **1993**, 182 S.
- 4) Anon.: Paris malade de ses monuments.- *Le Parisien*, 31.10.**1996**, S. 2-3.
- 5) Anon.: Monumental Failure.- *TIME*, 21.10.**1996**, S. 32.
- 6) K. Borchersen (Hrsg.): 25 years School of Conservation.- *Preprints of the Jubilee Symp.*, 18.-20.05.**1998**, Kopenhagen, S. 185 f.
- 7) C. Brandi: Intorno a due restauri eccezionali: la facciata di S.Petronio e la S.Cecilia di Raffaello.- *Atti del XXIV Congresso Internazionale di Storia dell'Arte*, Bologna, Incontri Publ, **1979**. S. 10.
- 8) H. Jędrzejewska: Some comments on ethics in conservation of stone objects.- *Intern. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments*, Paris 5.-9.06.1978, RILEM, **1978**, 7.13., 20 S.
- 9) ICCROM: University Postgraduate Curricula for Conservation Scientists.- *Proc. of the Intern. Seminar*, Bologna, 26-27 November 1999, ICCROM, Rom, **2000**, S. 137-138.
- 10) B.Appelbaum: Criteria for treatment: Reversibility.- *JAIC* **1987**, 26, 65.
- 11) M. Petzet: Reversibilität - Das Feigenblatt in der Denkmalpflege?.- Reversibilität Das Feigenblatt in der Denkmalpflege? - *ICOMOS Hefte d. Deutschen Nationalkomitee*, München, **1992**, 8., S.9-14.
- 12) D.A. Willey: The marble quarries of Carrara.- *Sci. Am.*, Nov 16. **1907**, 361-362.
- 13) J.H.L. Vogt: Der Marmor, seine Entstehung, Struktur und mechanischen Eigenschaften, *Jahrb. Naturwiss.* **1899/1900**, 15, 175-79.
- 14) K. Poschlod: Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine und sein Einfluß auf die Verwitterung.- *Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen*, Reihe B, Allg. u. Angew. Geologie; München, **1990**, 7, 62 S.
- 15) J. Hirschwald: *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit*.- Wilhelm Ernst u. Sohn, Berlin. **1908**, 923 S.
- 16) O.M. Reis: *Die Gesteine der Münchner Bauten und Denkmäler*, Ges. f. Bayer. Landeskunde e.V., München, **1935**, S. 140.

- 17) A. Blanc, C. Lorenz: Les sources des pierres monumentales en France : le cadre géologique et le problème des carrières.- *La conservation de la pierre monumentale en France*, Hrsg. J. Philippon, D. Jeannette, R.A. Lefevre, Presses du CNRS, Paris, **1992**, S. 27 - 48.
- 18) A. Blanc, C.Pomerol: Ile-de-France et Champagne. De Meaux à Provins et à Fontainebleau.- *Terroirs et Monuments de France, itinéraires de découvertes*. sous la direction de C. Pomerol, éditions du BRGM, Orléans, **1992**, S. 124 – 127.
- 19) U. Lindborg: unveröffentl. Daten, HERMES-Projekt, **2001**.
- 20) L. v. Klenze: Briefe an den Kronprinzen vom 27.10.**1820**, bzw. 25.01.**1821**, zitiert in [195]
- 21) B. Sundnér: The national inventory Natural Stone in Buildings.- *Degradation of Materials and the Swedish Heritage 1992-1995*, Riksantikvarieämbetet och Statens Historiska Museer, Erik Österlund (Hrsg.), Rapport 11, **1996**, S. 42-57
- 22) J. Louisfert, Th. Pobeguïn: Différentiation, au moyen des spectres d'absorption infrarouge, des carbonates de calcium.- *Comptes Rendus* **1952**, 235, 287-89.
- 23) V. Barbin, K. Ramseyer, D. Décrouez, R. Herb: Marbres blancs: caractérisation par cathodoluminescence.- *C.R.Acad.Sci. Paris*, t.308, Série II, **1989**, S. 861-866.
- 24) D.J. Marshall: Cathodoluminescence of Geological Materials.- Unwin Hyman, Boston, **1988**.
- 25) R.F. Sippel, E.D. Glover: Structures in Carbonate Rocks Made Visible by Luminescence Petrography.- *Science* **1965**, 150, 1283-1287.
- 26) C. Renfrew, J.S Peacey: Aegean Marble: A Petrological Study.- Annual British School Athens **1968**, 63, 45-66.
- 27) J.V. Smith, R.C. Stenstrom: Electron-Exited Luminescence as a Petrologic Tool.- *Journal of Geology* **1965**, 73, 627-35.
- 28) W.J. Medlin: Thermoluminescence in Dolomite.- *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 672-77.
- 29) V. Barbin: persönl. Mitteilung, **1992**.
- 30) P. Rossi-Doria: Pore Structural Analysis in the Field of Conservation: State of Art and Future Developments.- *Proc. RILEM/CNR Int. Symp. Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, (Hrsg.. Haynes, J.M; Rossi-Doria, P.), Bristol, **1985**, S. 441-459.
- 31) D.H. Everett: The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids.- *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 1541-1551.
- 32) B. Fitzner, R. Snethlage: Über Zusammenhänge zwischen Salzkristallisationsdruck und Porenradienverteilung.- *Group Petrography, ICOMOS Stone Committee, News Letter* 3, **1982**, S. 13-24.

- 33) K. Poschlod, W.-D. Grimm: The Characterization of the Pore Space of Crystalline Natural Stones.- Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites, Marinos & Koukis (Hrsg.), Balkema, Rotterdam, **1988**, S. 815-818.
- 34) R. Rossi-Manaresi, R.; Tucci, A.: Pore Structure and the Disruptive or Cementing Effect of Salt Crystallization in Various Types of Stone.- *Studies in Conservation* **1991**, *36*, 53-58.
- 35) B.F. Swanson: Visualizing Pores and Nonwetting Phase in Porous Rock.- *J. Petrol. Technol.* **1979**, *1*, 10-18.
- 36) H. Klopfer: *Lehrbuch der Bauphysik*, Stuttgart, Teubner, **1985**, S. 335-336.
- 37) S.J. Gregg, K.S.W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity.- Academ. Press, London, 1982, 303 S.
- 38) W.D. Grimm: Beobachtungen und Überlegungen zur Verformung von Marmorobjekten durch Gefügeauflockerung.- *Z.dt.geol.Ges.*, **1999**, 150/2, 195-235.
- 39) R. Fimmel, K. Bayer: Weathering Behaviour of Marble in Alpine Regions.- *Proc. of the 7th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Patras (Griechenland), ICE/HAT-FORTH, Hrsg P. Koutsoukos, Ch. Kostoyannis, **1997**, S. 101-106.
- 40) F. Stoeckli, J.P. Dubois: Etude de la porosité de calcites naturelles par les méthodes de l'adsorption gaz-solide.- *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristogr.* **1977**, *100*, 104-105.
- 41) R.B. Gammage, H.F. Holmes, E.L. Fuller Jr., D.R. Glasson: Pores Structures Induced by Water Vapour Adsorbed on Nonporous Lunar Fines and Ground Calcite.- *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*(2), 350-64.
- 42) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.- *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*(1), 309-19.
- 43) S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller: On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases.- *J. Amer. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723-1732.
- 44) *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed. Wiley-VCH, **1999**, Electronic Release, Adsorption.
- 45) S. Simon, R. Snethlage: Marble Weathering in Europe - Results of the EUROCARE-EUROMARBLE EXPOSURE PROGRAMME 1992-1994.- *Proc. of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 30.09.-04.10. 1996, Berlin, Germany, **1996**, S. 159-166.
- 46) RILEM: *Recommandations provisoires*.- Commission 25-PEM Protection et Érosion des Monuments. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement.- RILEM, Paris, **1980**, 175-253.
- 47) S. Simon, H.-P. Boehm, D.D. Klemm, R. Snethlage: Porosity and Surface Structure Investigations on Marble and Calcite.- *2nd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Geneva, 19.-21.11.1991, **1992**, S. 371-381.
- 48) J.H. de Boer: *The Structure and Properties of Porous Materials*.- Butterworth, London, **1958**, S. 68.

- 49) B.F. Roberts: *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 23, S.266.
- 50) K.S.W. Sing: The Use of Physisorption for Pore Structural Characterization.- *Proc. RILEM/CNR Int. Symp. Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, (Hrsg.: Haynes, J.M.; Rossi-Doria, P.), Bristol, **1985**, S. 1-11.
- 51) J. Blitz, G. Simpson: *Ultrasonic Methods of Non-Destructive Testing*.- Chapman&Hall, London, **1996**; 264 S.
- 52) M.Mamillan: Méthode de classification des pierres calcaires. *Supplément aux «Annales de l'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics*, Mai **1958**, S. 270-526.
- 53) W. Rentsch, G. Krompholz: Zur Bestimmung elastischer Konstanten durch Schallgeschwindigkeitsmessungen. *Bergakademie* **1961**, 13, 492-504.
- 54) W. Rentsch, G. Krompholz: Die Bestimmung der Poissonschen Zahl durch Schallgeschwindigkeitsmessungen.- *Wissenschaftl. Zeitung der Hochschule für Bauwesen Leipzig – Sonderdruck*, **1963**, S. 177-181.
- 55) H. Gebrande: Geschwindigkeiten elastischer Wellen und Elastizitätskonstanten von Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralen in *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*; N.S., Gruppe V, Bd 1, Teilbd b: 1-99; Berlin (Springer), **1982**.
- 56) U. Zezza, E.Previde Massara, V. Massa, D. Venchiarutti: Effect of Temperature on Intergranular Decohesion of Marbles.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.9.1985, **1985**, S.131-140.
- 57) M.R.J. Wyllie, A.R. Gregory, L.W. Garoner: Elastic wave velocities in heterogenous and porous media.- *Geophysics*, Tulsa **1956**, 21(1), 41-70.
- 58) D. Fourmaintraux: Contribution de la pétrographie à l'étude physique et mécanique des roches. Thèse de troisième cycle, Université d'Orsay, Paris, **1970**, 134 S.
- 59) Th. Weiss, S. Siegesmund, P.N.J. Rasolofosaon: The Relationship between Deterioration, Fabric, Velocity and Porosity Constraint.- *Proc. of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 19.06.-24.06. 2000, Venice, Italy, Vasco Fassina (Hrsg.), Elsevier Science B.V., Vol. I, **2000**, S. 215-223.
- 60) A. Bouineau: L'intérêt des essais non destructifs utilisés pour l'étude de la restauration des monuments et des sculptures.- *Intern. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments*, RILEM, Paris 5.-9.06.1978, **1978**, 7.15., 29 S.
- 61) B. Krtolica, B. Crnković: Ultrasonic Testing of Stone Quality.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 219-225.
- 62) Plinius Secundus C.: *Naturalis Historiae*, liber 36, Cap. L, § 170.- in: König, Roderich (Hrsg.) Artemis und Winkler Verl., München, Zürich, Sammlung Tusculum, **1992**, S. 114-115.

- 63) V.N. Bindal, A. Kumar, Y. Kumar, J. Lal: Monitoring the Effect of Environmental Pollution on Marble Stone Structures, using Ultrasonic NDT.- *British Journal of NDT* **1987**, 29(5), 322-25.
- 64) R. Frielinghaus: Über die Ultraschallprüfung feuerfester Steine.- *Das Echo, Krautkrämer Mitt.* **1966**, 6, 117-23
- 65) M. Montoto: Non-Destructive Ultrasonic Procedure to Evaluate in-situ the Relative Deterioration of Monumental Stones: Preliminary Results.- *Science, Technology and Cultural Heritage, Proc. of the European Symp.*, Bologna 13-16.06.1989, N.S. Baer, C. Sabbioni, A.I. Sors (Hrsg), **1989**, S. 545-548.
- 66) G. Chiesura: Diagnosis of Deterioration in Marble by Ultrasonic-Pulse Technique: the Case of the „Tempio dei Castori” in the Roman Forum.- *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, 2. Internationales Kolloquium*, 2.-4.9.1986, (Hrsg. F.H. Wittmann), TA Esslingen, **1986**, S. 437-443.
- 67) G. Chiesura: L'Auscultation des Materiaux par Ultrasons sur Monuments d'Epoque Romaine à Rome: Quelques Exemples d Application.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.09.1985, **1985**, S. 67-77.
- 68) W. Köhler: Preservation Problems of Carrara Marble Sculptures Potsdam-Sanssouci («Radical Structural Destruction» of Carrara Marble.- *Proc. of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 12.-14.09.1988, Torun, Poland, **1988**, S.653-662.
- 69) U. Zezza: Ultrasonic Investigations on Quarry- and Free Stones of Historical Monuments in Lombardy, Italy.- *Proc. of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 12.-14.09.1988, Torun, Poland, **1988**, S.303-312.
- 70) U. Zezza: Decay Evolution Depending on the Textural Anisotropy of Minerals in Monuments.- *2nd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Geneva, 19.-21.11.1991, **1991**, S. 289-302.
- 71) E. Galan, M.A. Guerrero, M.A. Vazquez, F. Maert, F. Zezza: Marble Weathering: Relation between Ultrasonic Data and Macroscopic Observations. The Case of the Columns of the Court of the Lions at the Alhambra in Granada.- *2nd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Geneva, 19.-21.11.1991, **1991**, S. 193-207.
- 72) S. Simon, V. Vergès-Belmin, A. Blanc, R. Snethlage: The Marble Columns in the Cloister of the Primatial Church St. Trophime in Arles, France- Ultrasonic Velocity Measurements as a Tool for Anamnesis and Diagnosis .- *Proc. of the 3rd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venice, 22-25.06.94. (Hrsg. V. Fassina, H. Ott, F. Zezza), **1994**, S. 11-17.
- 73) W. Köhler; S. Simon: The Monument to Gustav II Adolf in Göteborg - Ultrasonic Investigations on the Carrara Marble Base.- *Proc. of the 3rd Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Göteborg, Forschungsber. 11/93, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Zentrallabor, **1993**, S. 117-121.

- 74) S. Simon; R. Snethlage: The First Stages of Marble Weathering, Preliminary Results after Short-Term Exposure of Nine Months.- *Proc. of the Intern. RILEM/UNESCO Congress on the Conservation of Stone and Other Materials*, 29.06.-01.07.1993, Paris, M.-J. Thiel (Hrsg.), **1993**, S. 51-58.
- 75) M. Cardu; M. Gomez; R. Mancini: Nondestructive Testing for Soundness of Stone Architectural Pieces.- *Science, Technology and Cultural Heritage, Proc. of the European Symp.*, Bologna 13-16.06.1989, N.S. Baer, C. Sabbioni, A.I. Sors (Hrsg), **1992**, S. 583-586.
- 76) I. Facaoaru, C. Lugnani, G. Manta: Applications of non-destructive tests in investigating works of art in Italy.- *4th International Conference Non-Destructive Testing of Works of Art*.- Berlin, 3.-8.10.1994, Dt. Ges. F. Zerstörungsfreie Prüfung, Bd 45(1), **1994**, S. 372-381.
- 77) M.A. Guerrero, M.A. Vazquez, E. Galan, F. Zezza: The Physical-Mechanical Properties and Ultrasonic Data as Criteria for Evaluation of Calcareous Stone Decay.- *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Proc. of the 1st Intern. Symp.* Bari, 7.-10.06.89, F. Zezza (Hrsg.), **1990**, S. 309-12.
- 78) V. Lissenko, R. Snethlage S. Simon, V. Vergès-Belmin, B. Sizov: The Conservation of Calcareous Stone – Evaluation of Protective Treatments – Pilot Object: Odessa Gigantic Stairway.- *Restoration, Reconstruction, Urboecology, ICOMOS Tagung*, Odessa (Ukraine), 4.-6. September 1998, **1998**, S.195-213.
- 79) Ch. Bartsch, H. Dietrich, A. Unterstab: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von anderen petrographischen Parametern bei Sandsteinen.- *Z. angew. Geol.* **1989**, 35 (5), 149-52.
- 80) A. Queisser, H. v.Platten, M. Fürst: Rebound and Ultrasonic Investigations on Freestones of Bamberg Area, FRG.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.09.1985, **1985**, S. 79-86.
- 81) J. Gembal: The Capability of Ultrasonic Method for Fine Art Stone Object Investigation.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.09.1985, **1985**, S. 49-53.
- 82) R.M. Esbert et al.: Ultrasonic Velocity and Humidity in Monumental Stone.- *Science, Technology and Cultural Heritage, Proc. of the European Symp.*, Bologna 13-16.06.1989, N.S. Baer, C. Sabbioni, A.I. Sors (Hrsg), **1989**, S. 597-600.
- 83) J.D. Rodrigues: Laboratory Study of Thermally-Fissured Rocks.- *4th Intern. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone Objects*, Louisville (Kentucky), 07.-09.07.1982, K.L. Gauri, J.A. Gwinn (Hrsg.) **1982**, 14 S.
- 84) B. Fitzner, K. Heinrichs: Verwitterungszustand und Materialeigenschaften der Kalksteine des Naumburger Doms.- *Steinzerfall-Steinkonservierung*, Jahresbericht 2, Verl. Ernst & Sohn, Berlin, **1990**, S. 23-38.
- 85) B. Christaras: Effectiveness of in-situ P-wave measurements in monuments.- *Proc. of the 9th Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, München, 1998, Forschungsbericht 17, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege – Zentrallabor, **1999**, S. 133-137.

- 86) S. Simon: Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung von Tuffeau am Pilotobjekt St. Gatien in Tours.- *Gemeinsames Erbe gemeinsam erhalten.- 2. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern*, Bonn, 12.-13.12.1996, **1997**, S. 373-390.
- 87) S. Simon, A-M. Lind: Decay of limestone blocks in the block fields of Karnak Temple (Egypt)- Non-destructive damage analysis and control of consolidation treatments.- *Preprints 12 triennial meeting ICOM-CC*, Lyon (France), 29.08.-03.09.1999, **1999**, S. 743-749
- 88) I. Facaoaru, C. Lugnani: Contributions to the Diagnosis of Stone and Concrete Historical Structures Using Non-destructive Techniques.- *Proc. of the Intern. RILEM/UNESCO Congress on the Conservation of Stone and Other Materials*, 29.06.-01.07.1993, Paris, M.-J. Thiel (Hrsg.), **1993**, S 238-251.
- 89) W. Köhler: Untersuchungen zu Verwitterungsvorgängen an Carrara-Marmor in Potsdam Sanssouci.- *Berichte zu Forschung und Praxis der Denkmalpflege in Deutschland*, Steinschäden – Steinkonservierung, 2, Hannover, **1991**, S. 50-53.
- 90) R. Rossi-Manaresi, C. Ghezzi: The Biocalcarene of the Agrigento Greek Temples: Causes of Alteration and Effectiveness of conservation Treatments.- *Intern. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments*, RILEM, Paris 5.-9.06.1978, **1978**, 7.9., 31 S.
- 91) G. Accardo, R. Cassano, P. Rossi-Doria, P. Sammuri, M. Tabasso: Screening of Products and Methods for the Consolidation of Marble.- *Preprints of the Contributions to the Intern. Symp. The Conservation of Stone*, Part B, Treatment, Bologna, 27.-30.10.1981, **1981**, S.721-735
- 92) M. Laurenzi-Tabasso, A.M. Mecchi, U. Santamaria, G. Venturi: Consolidation of Stone 1,2: Comparison between a Treatment with a Methacrylic Monomer and the Corresponding Polymer.- *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, Balkema, Rotterdam, Marinos & Koukis (Hrsg.) **1988**, S. 933-942.
- 93) M. Laurenzi-Tabasso, A.M. Mecchi, U. Santamaria: Confronto monomeri e polimeri per il consolidamento del marmo e revisione critica della metodologia per la valutazione dei trattamenti.- *2nd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Geneva, 19.-21.11.1991, **1991**, S. 355-369.
- 94) R. Villegas, J.F. Vale, M.A. Bello: Evaluation of consolidants by means of ultrasonic and surface hardness measurements.- *Proc. of the 3rd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venice, 22-25.06.94. (Hrsg. V. Fassina, H. Ott, F. Zezza), **1994**, S. 919-923.
- 95) V. Vergès-Belmin, G. Orial, D. Garnier, A. Bouineau, R. Coignard : Impregnation of badly decayed Carrara marble by consolidation agents: comparison of seven treatments.- *2nd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Geneva, 19.-21.11.1991, **1991**, S. 421-437.
- 96) E. Antonova, A. Mikhailov, S. Simon, B. Sizov: A new method of evaluation of efficiency of stone sculpture fixing processing on the open air.- *Int. Sem. "Ecology,*

Conversion and Cultural Heritage", Moscow, State Tretyakov Gallery, 22.-26.11.1994, **1994**, 5 S.

97) R. Snethlage, H. Ettl, L. Sattler: Ultraschallmessungen an PMMA-getränkten Marmorskulpturen.- *Zx.dtx.geol. Ges.* **1999**, 150, 387-396.

98) E. Antonova, B. Sizov, S. Simon: Evaluation of laboratory tests of consolidation products on limestone.- *Proc. of the 8th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Rom, 15.-18.10.1997, National Research Council CNR Rom, (Hrsg. M. Monte), **1997**, S. 49-53.

99) J.-M. Vallet, S. Simon, J.-D. Mertz, G. Martinet: Durability of Consolidants on a French Altered Limestone after Eighteen Years of Natural Ageing.- *Proc. of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 19.06.-24.06. 2000, Venice, Italy, Vasco Fassina (Hrsg.), Elsevier Science B.V., **2000**, S. 165-173.

100) G. Chiesura, A.M.Mecchi, P.Rota Rossi Doria: La technique d'auscultation microsisimique pour le diagnostic et l'évaluation des traitements sur matériaux pierreux.- *Preprints of the Intern. Coll. On Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments*, Rome, 19.-21.06.1995, ICCROM, **1995**, S. 131-145.

101) H. Ettl, R. Sobott: Ultraschallmessungen an in-situ konservierten Marmorreliefs des Siegestors in München.- *Zeitschr. f. Kunsttechnologie und Konservierung* **1999**, 13(1), 92-102.

102) S. Siegesmund, et al.: Deterioration Characteristics of Columns from the Marmorpalais Potsdam (Germany) at Ultrasonic-Tomography.- *Proc. of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 19.06.-24.06. 2000, Venice, Italy, Vasco Fassina (Hrsg.), Elsevier Science B.V., Vol. II, **2000**, S. 145-153.

103) H. Lindner, C. Pretzschner, L. Rost: Ultraschalluntersuchungen an Bauwerken.- *Z. dt. geol. Ges.* **1999**, 150, 375-386.

104) P. Mayer, R. Tietz, M. Baumgart, Ch. Flechsig: Datenprocessing und Laufzeitkorrekturen bei der Ultraschalltomographie an Bohrkernen – tomographische Anomalientrennung.- *Postervortrag auf der 55. Jahrestagung der Dt. Geophys. Ges.*, Hamburg, 20.03.-25.03.1995, **1995**, 7 S.

105) P. Côte: Tomographies sismiques en génie civil.- Rapport des Laboratoires; *Série: Géotechnique-Mécanique des sols-Sciences de la terre*, GT-36 ; Ministère de l'équipement, du logement, des transports et de la mer, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 04/89, **1989**, 193 S.

106) P. Côte, O. Abraham: Seismic Tomography in Civil Engineering.- *Intern. Symp. Non-Destructive Testing in Civil Engineering (NDT- CE)*, 26.-28.09.1995, **1995**, S. 459-466.

107) P. Gilbert: Iterative Methods for the three-dimensional reconstruction of an object from prospections.- *J. Theor. Biol.* **1972**, 36, 105-117.

108) M. Montoto et al.: Non-destructive Characterisation of the State of Deterioration of Megaliths by Ultrasonic Tomography: A Petrophysical Interpretation.- *Proc. of the 3rd Intern.*

Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Venice, 22-25.06.94. (Hrsg. V. Fassina, H. Ott, F. Zezza), **1994**, S. 3-9.

109) A. Nappi: Non-Destructive Testing and System Identification to Evaluate Diagnostics Methods and Reinforcement Techniques applied to Historical Buildings.- *EC Workshop on Research and Conservation of Brick Masonry Monuments*, Leuven (B), 24.-26.10.1994, **1994**, 24 S.

110) Ph. Côte; V. Gautier; A. Pérez; J.P. Van-Hoove: Mise en oeuvre d'auscultations tomographiques sur Ouvrages d'Art.- *Bull. Liaison P. & Ch.* **1992**, 178, 47-54.

111) R.J. O'Connell, B. Budiansky: Seismic velocities in dry and saturated cracked solids, *J. Geophys. Res.* **1974**, 79(35), 5412-5426.

112) W. Köhler: Investigations on the Increase in the Rate of Weathering of Carrara Marble in Central Europe.- *Proc. of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 30.09.-04.10. 1996, Berlin, Germany, **1996**, S. 167-173.

113) M. Franzini: Stones in monuments: natural and anthropogenic deterioration of marble artifacts.- *Eur.J.Mineral.* **1995**, 7, 735-743.

114) A. Bertagnini, M. Franzini, C. Gratziou, M. Spampinato: Il marmo cotto in natura e nei monumenti.- *Rendiconti Soc. Ital. Mineral. Petrolog.* **1984**, 39(1), 39-46,.

115) S. Siegesmund, K. Ullemeyer, T. Weiss: Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion.- *Int. J. Earth. Sci.* **2000**, 89, 170-182.

116) B. Christaras, F. Auger, E. Mosse: Determination of the moduli of elasticity of rocks. comparison of the ultrasonic velocity and mechanical frequency methods with direct static methods.- *Materials and Structures* **1994**, 27, 222-228.

117) F.H. Wittmann; R. Prim: Mesures de l'effet consolidant d'un produit de traitement.- *Matériaux et Constructions* **1983**, 16, 235-242.

118) M. Kocher: unveröffentlichte Meßwerte; HERMES-Projekt, **2001**.

119) R. Snethlage: Leitfaden für die Planung und Ausführung naturwissenschaftlicher Untersuchungen zur Steinkonservierung.- Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, **1997**, 216 S.

120) J. Mazurek: The Ultrasonic Examination of Structure Changes in the Stone Historical Monuments.- *5th Intern. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.09.1985, **1985**, S. 55-65.

121) B. Sizov, E. Antonova, I. Orlov, S. Simon, V. Evdokimova: The marble sculptures in country museum "Archangelskoe" near Moscow.- *Proc. of the 9th Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, München, Forschungsbericht 17, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege – Zentrallabor, **1998**, S. 99-106.

122) G. Weise, S. Simon, F. Drewello, A. Krauß: Restaurierungsvorbereitende Untersuchungen am Burschenschaftsdenkmal Jena.- *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes.*- B, Weimar **1993**, 39(3), 111-120.

- 123) Ma Tao, He Lin, S. Simon: The Application of Ultrasonic Measurements in the Conservation of Sandstone of Dafosi Grotto.- *Wenwu Baohu Yu Kaogu Kexue - Sciences of Conservation and Archaeology*, Shanghai **1997**, 9(2), 33-39.
- 124) S. Simon, Ch. Herm, J. Lemaire : Ultraschalluntersuchung an Sandsteinskulpturen und maltechnische Untersuchungen an der Hochchor-Nordwand im Dom zu Meißen. – *Gemeinsames Erbe gemeinsam erhalten.- 2. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern*, Bonn, 12.-13.12.1996, **1997**, S. 187-194.
- 125) H. Dürrast, S. Siegesmund, M. Prasad: Die Schadensanalyse von Naturwerksteinen mittels Ultraschalldiagnostik: Möglichkeiten und Grenzen.- *Z. dt. Geol. Ges.* **1999**, 150, 359-374.
- 126) W. Beeger: Zur Dokumentation der in Architektur und Plastik verwendeten Gesteinsarten und der auftretenden Verwitterungsformen - *Abh. d. Staatl. Museums f. Mineral. u. Geolog. Dresden* **1988**, 35, 29-137.
- 127) B. Fitzner, R. Kownatzki: Bauwerkskartierung - *Der freiberufliche Restaurator* **1991**, 4, 25-40.
- 128) O. Basler (Hrsg.): *Deutsches Fremdwörterbuch*.- Walter de Gruyter, Berlin, **1942**.
- 129) *Larousse du XXe siècle*, Librairie Larousse, Paris, **1932**.
- 130) *Duden*, Fremdwörterbuch, Band 5.- Dudenverlag Mannheim, **1990**.
- 131) Th. Brachert: *Patina: von Nutzen und Nachteil der Restaurierung*.- Callwey, München. **1985**.
- 132) W.E. Krumbein, Th. Warscheid: Patina - Ein schillernder Begriff. Biologisch beschleunigte Alterung mineralischer Werkstoffe und Baudenkmäler.- *Geowissenschaften, Themenheft "Verwendung, Verwitterung und Sanierung von Naturwerksteinen"*, **1992**, 10 (9-10), 274-276.
- 133) W.-D. Grimm: persönl. Mitteilung, **1992**.
- 134) H.A. Viles,: The Early Stages of Building Stone Decay in an Urban Environment.- *Atmospheric Environment* **1990**, 24 A, 229-232.
- 135) F.W. Lipfert, F.W.: Atmospheric Damage to Calcareous Stones: Comparison and Reconciliation of Recent Experimental Findings.- *Atmospheric Environment* **1989**, 23(2), 415-428.
- 136) V. Vergès-Belmin: Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphatation mechanism.- *Atmospheric Environment* **1994**, 28(2), 295-304.
- 137) H.-H. Neumann: *Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein*.- Dissertation, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, 24, **1994**, 178 S.

- 138)** P. Bromblet, V. Vergès-Belmin: L'élimination des sulfates sur la statuaire de plein air : une habitude discutable.- *"Le dessalement des matériaux poreux / 7e Journées d'études de la SFIIC*, Poitiers, 9-10 mai 1996", Champs-sur-Marne , SFIIC, **1996**, S. 55-64.
- 139)** P. Frediani, G. Menchi, U. Matteoli: Gypsum on Works of Art in Marble: Determination by Infrared Spectroscopy.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 195-203.
- 140)** E. Wendler, D.D. Klemm, R. Snethlage: Contour Scaling on Building Facades - Dependence on Stone Type and Environmental Conditions.- *Materials Research Society, Symp. Proc.* Vol. 185: Materials Issues in Art and Archaeology II, Pittsburgh, **1991**, S. 265-272.
- 141)** A. Kieslinger: Verwitterungserscheinungen an Wiener Monumentalbauten.- *Zeitschr. d. Österr. Ingenieur- u. Architekten-Vereines* **1929**, 41/42, 413-416.
- 142)** M. Del Monte, C. Sabbioni, O. Vittori: Airborne Carbon Particles and Marble Deterioration.- *Atmospheric Environment* **1981**, 15(2), 645-652.
- 143)** L.D. Hansen, D. Silberman, G.L. Fisher, D.J. Eatough: Chemical Speciation of Elements in Stack-Collected, Respirable Size, Coal Fly Ash.- *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 181-186.
- 144)** R.J. Cheng, V.A. Mohan et al.: Characterization of Particulates from Power Plants.- *J. Air Pollution Control Ass.* **1976**, 26(8), 787-790.
- 145)** L.D. Hansen, G.L. Fisher: Elemental Distribution in Coal Fly Ash Particles.- *Environ. Sci. Technol.* **1980**, 14(9), 1111-1117.
- 146)** D.G. Coles, R.C. Ragaini, J.M. Ondov et al.: Chemical Studies of Stack Fly Ash from a Coal-Fired Power Plant.- *Environ. Sci. Technol.* **1979**, 13(4), 455-459.
- 147)** Y. Mamane, J.L. Miller, T.G. Dzubay: Characterization of Individual Fly Ash Particles Emitted from Coal- and Oil-fired Power Plants.- *Atmospheric Environment* **1986**, 20(11), 2125-2135.
- 148)** T.G. Dzubay, Y. Mamane: Use of Electron Microscopy Data in Receptor Models For PM-10.- *Atmospheric Environment* **1989**, 23(2), 467-476.
- 149)** W. Köhler, K. Krannich: Untersuchungen zu Schadensursachen an Marmorskulpturen.- *Neue Museumskunde, Theorie und Praxis der Museumsarbeit*, Berlin **1981**, 24, 4.
- 150)** R. Gottgetreu: *Physische und chemische Beschaffenheit der Baumaterialien. Deren Wahl, Verhalten und zweckmäßige Verwendung*.- Julius Springer Berlin, **1869**, S. 80.
- 151)** Y.S. Touloukian, W.R. Judd, R.F. Roy (Hrsg.): *Physical Properties of Rocks and Minerals*, McGraw Hill, II 2, **1981**, S.437.
- 152)** A. Kieslinger: Brandeinwirkungen auf Naturstein.- *Schweizer Archiv* **1954**, 20, 305-308.

- 153) S. Grunert: Eine Theorie zu der an Marmorskulpturen beobachteten Innenverwitterung.- *Abh. d. Staatl. Museums f. Mineral. u. Geolog. Dresden* **1988**, 35, 95-98.
- 154) C. Widhalm, E. Tschegg, W. Eppensteiner: Anisotropic Thermal Expansion Causes Deformation of Marble Claddings.- *Journal of Performance of Constructed Facilities* **1996**, 10(1), 5-10.
- 155) S. Siegesmund, K. Ullmeyer, T. Weiss, E.K. Tschegg: Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion.- *Int. J. Earth Sci.* **2000**, 89, 170-182.
- 156) A. Kieslinger: Gebogene Steine.- *Die Umschau* **1931**, 35(22), 436-437.
- 157) J.D. Sage: Thermal Microfracturing of Marble.- *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites* (ed. Marinos & Koukis), Balkema, Rotterdam, **1988**, S. 1013-1018.
- 158) G. Witz: Sur la présence de l'acide sulfureux dans l'atmosphère des villes.- *Comptes Rendus* **1885**, 100, 1385-1388.
- 159) F.W. Lipfert: *Estimates of Historic Urban Air Quality Trends and Precipitation Acidity in Selected U.S. Cities (1880-1980)*, BNL 39845 Brookhaven National Laboratory Informal Report, Upton, NY, **1987**, 34 S.
- 160) J. Dignon, S. Hameed: Global Emissions of Nitrogen and Sulfur Oxides from 1860-1980.- *J. Air Pollution Control Ass.* **1989**, 39(2), 180-86.
- 161) E. Kaiser: Die Verwitterung der Gesteine, besonders der Bausteine.- *Handbuch der Steinindustrie. Die nutzbaren Gesteinsvorkommen Deutschlands*, (Hrsg.) Karl Weiß, Band I, **1915**, S. 410-439.
- 162) P. Brimblecombe: Pollution Studies.- *Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather; Protection and Conservation of The European Cultural Heritage*, Research Report Nr. 6, Rene Larsen (Hrsg.), Kopenhagen, **1996**, S. 25-31.
- 163) HERMES-Projekt, *Umwelt- und Klimaprogramm der europäischen Kommission*, Vertrag: ENV4-CT98-0704, unveröffentl. Messwerte, **2001**.
- 164) B. Arnold: *Zusammenstellung der Klima- und Umweltdaten für den Erfurter Dom*, BMBF-Verbundprojekt Steinzerfall, informelle Mitteilung, **1990**.
- 165) H. Bredel, M. Rehwagen; Ch. Stamm: Bestimmung des Schwebstaub-, Blei-, Ruß- und Schwefeldioxidgehalts der Luft im Stadtzentrum von Leipzig.- *Z. Gesamte Hyg. & Ihre Grenzgeb.* **1971**, 20(8), 472-479.
- 166) H.-G. Däßler: Die SO₂ - Belastung in der Umgebung eines Hüttenwerkes und deren Auswirkung auf die Vegetation.- *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden* **1977**, 26(6), 1141-1142.
- 167) B. Glowiak, G. Kmiec: Untersuchung der Schwefeldioxidkonzentrationsverteilung einer Großstadt in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit.- *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **1977**, 26(6), 1136-1138.

- 168) Amt für Umweltschutz Leipzig, Abt. für Umweltvorsorge SG Stadtökologie, informelle Daten, **1998**
- 169) Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München, informelle Daten, **1998**
- 170) Umweltbundesamt – Internet Informationsdienst <http://www.uba.de>, **1998**.
- 171) S. Simon, R. Snethlage: EUREKA-Projekt EU 496 EUROCARE-EUROMARBLE.- *Proc. of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 15-18 June 1992, Lisbon, Portugal, **1992**, 21-28.
- 172) R. Snethlage, W. Dahmen, B. Klare, S. Simon: EUREKA-Projekt EU 496 EUROCARE-EUROMARBLE, *Steinzerfall-Steinkonservierung*, Jahresbericht 3, **1991**, Verl. Ernst & Sohn, Berlin, 263-269.
- 173) W.-D.Grimm: Rauheitsmessungen zur Kennzeichnung des Verwitterungsfortschrittes an Naturwerkstein-Oberflächen.- *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung*, 1. Intern. Koll. 09/83 F.H. Wittmann (Hrsg.), Edition Lack Chemie, Techn. Akad. Esslingen, **1983**, S. 321-24.
- 174) F. Rathgen: Über Versuche mit Steinerhaltungsmitteln.- *Zeitschr. Bauwesen* **1915**, 65, 221-52.
- 175) J. Weber: Natural and Artificial Weathering of Austrian Building Stones Due to Air Pollution.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.09.1985, S. 527-535.
- 176) NORMAL 20/85 "Interventi conservativi - progettazione, esecuzione, valutazione preventiva", CNR-ICR, Roma, **1985**.
- 177) F. Piqué, L. Tintori, E. Borsook: Wall Painting Conservation in Tuscany before the Florentine Flood of 1966.- *Les Anciennes Restaurations en Peinture Murale, Journées d'études de la SFIIC*, Dijon, 25.-27.03.1993, Marcel Steffanaggi (Hrsg.), SFIIC, Champs sur Marne, **1993**, S. 91-105.
- 178) A.J. Sofianopoulos: Conservation of Ancient Marble Monuments.- *J. Chem. Education* **1951**, 28, 79-81.
- 179) in [62], liber 33, § 122.
- 180) R. Rossi-Manaresi: Stone protection from antiquity to the beginning of the industrial revolution.- *Science and Technology for Cultural Heritage* **1993**, 2, 149-159.
- 181) R. Rossi-Manaresi: On the treatment of stone sculptures in the past.- *The Treatment of Stone, Proc. of the Intern. Meeting*, Bologna, 1.-3.10.1971, **1972**, S. 81-104.
- 182) L. Gmelin: Die St. Michaelskirche in München und ihr Kirchenschatz.- Bayerische Bibliothek, 16. Bd. **1890**, S. 38. nach A. Stois "Öhlsteinfarb, Leinöl und Steinschutz".- *Der Bautenschutz*, Berlin **1935**, 6(11), 121-132.
- 183) P. Dent Weil: Contribution towards a history of sculpture techniques: O. Boselli, Osservazioni della scultura antica (on the restoration of antique sculpture), *Studies in Conservation* **1967**, 12(3), 81-101.

- 184** S. Hoog: La conservation des sculptures de Versailles aperçu historique.- *Intern. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments*, RILEM, Paris 5.-9.06.1978, **1978**, 7.14., 14 S.
- 185** G. Bresc-Bautier, A. Pinget: Statuaire des jardins du Louvre et des Tuileries.- *Monuments Historiques, Caisse Nationale des Monuments Historiques et des Sites*, Paris **1985**, 138, 34-45.
- 186** O.W. Fischer: Die Großstadt-Patina.- *Wiener Bauindustrie Zeitung* **1914**, 31(24), 151-53.
- 187** J.P. Leonhard: Ueber die Mittel zur Erhaltung von geschliffenen und polirten Marmorarbeiten, welche dem Wetter ausgesetzt sind.- *Bayer. Industrie- & Gewerbeblatt*, **1856**, 53-55.
- 188** R. Sendtner: Schweflige Säure und Schwefelsäure im Schnee.- *Bayer. Industrie- & Gewerbeblatt*, Vierteljahresschrift II, **1887**, 67-81.
- 189** H. Plenderleith, A.E.A. Werner: *The Conservation of Antiquities and Works of Art, Treatment, Repair and Restoration*.- Oxford University Press, **1962**, S. 319
- 190** L. Kessler: Sur un procédé de durcissement des pierres calcaires tendres au moyen des fluosilicates à base d'oxydes insolubles.- *Comptes Rendus* **1883**, 96, 1317-1319.
- 191** Seipp (): Ueber Wetter- und Russ-Schutz zur Erhaltung unserer Bausteine.- *Der Baumeister* **1924**, 2-8(B), 11-61.
- 192** F. Rathgen: *Die Konservierung von Alterthumsfunden*.- Handbücher der Königlichen Museen zu Berlin, Berlin W. Spemann, **1898**, S. 66.
- 193** L. Lazzarini, M. Laurenzi Tabasso: *Il restauro della pietra*.- Cedam, Casa Editrice Dott. Antonio Milani, Padua, **1986**, 318 S.
- 194** S.Z. Lewin: Recent Experience with Chemical Techniques of Stone Preservation.- *The Treatment of Stone, Proc. of the Intern. Meeting*, Bologna, 1.-3.10.1971, **1972**, S. 139-145.
- 195** A. Stois: Schalenverwitterung am Marmor.- *Geologie und Bauwesen* **1933**, 5(4), 256-263.
- 196** A. Kieslinger: *Zerstörungen an Steinbauten*.- Franz Deuticke, Leipzig und Wien, **1932**, 346 S.
- 197** J.Zykan: Barocke Steinplastiken und ihre Restaurierung.- *Österr. Zeitschr. für Kunst und Denkmalpflege*, **1957**, 53-62.
- 198** J. Riederer: The Conservation of German Stone Monuments.- *The Treatment of Stone, Proc. of the Intern. Meeting*, Bologna, 1.-3.10.1971, **1972**, S. 105-137.
- 199** R. Snethlage: Marble Conservation in Germany.- *Proc. of the 6th Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, Suzdal (Rußland), Forschungsber. 16/96, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Zentrallabor, **1996**, S. 21-25.

- 200) M. Koller: Zwanzig Jahre Steinkonservierung in Österreich und ihre Vorgeschichte seit dem 18. Jahrhundert – Bilanz und Perspektiven.- *Restauratorenblätter*, Wien, Bd. 17, 1996, 111-116.
- 201) R. Wihr: The use of ethylsilicate and acrylic monomers in stone preservation.- *Intern. Symp. on Deterioration and Protection of Stone Monuments*, RILEM, Paris 5.-9.06.1978, 1978, 7.12., 7 S.
- 202) P. Goralczyk, D. Beeger, H. Materna: Zur Verwitterung und Konservierung von Skulpturen aus Carrara-Marmor (Schloßbrückenskulpturen und Humboldt-Denkmale in Berlin).- *Abh. des Staatl. Museums f. Mineral. Geol.* Dresden, Leipzig 1988, 35, 47-59.
- 203) H. Engel: Denkmalpflegerische Maßnahmen an Denkmälern des 19. Jahrhunderts in Berlin.- *Ethos und Pathos, Die Berliner Bildhauerschule 1786-1914*, Hrsg. Staatl. Museen Preußischer Kulturbesitz, Berlin, 1990, S. 365-368
- 204) B. Sizov: pers. Mitteilung, 1998.
- 205) A. Kratz: Denkmalpflege – Einige Notizen aus restauratorischer Sicht.- *Ethos und Pathos, Die Berliner Bildhauerschule 1786-1914*, Hrsg. Staatl. Museen Preußischer Kulturbesitz, Berlin, 1990, S. 365-368.
- 206) G. Duval: Les Chevaux de Marly.- *Monuments Historiques, Caisse Nationale des Monuments Historiques et des Sites*, Paris 1985, 138, 46-49.
- 207) A. Seidell: *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Van Nostrand, Princeton, 1965, S. 309-310.
- 208) V.N. Lampropoulos, E.V. Nobilakis, P.G. Tzanoulinos: Conservation of the Statue of Charilaos Trikoupi in Stadiou Street.- *Proc. of the 7th Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, Patras (Griechenland), ICE/HAT-FORTH, Hrsg P. Koutsoukos, Ch. Kostoyannis, 1997, S. 199-216.
- 209) R. Mirtsou, H. Salvara, N. Beloyannis: The Arch of Galerius in Salonica (Greece). Conservation of the marble sculpture.- *Proc. of the 7th Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, Patras (Griechenland), ICE/HAT-FORTH, Hrsg P. Koutsoukos, Ch. Kostoyannis, 1997, S. 217.
- 210) G. Torraca: La conservation des marbres: exemple de la restauration de la façade sur jardin.- *Monumental* 1997, 19, 70-79.
- 211) E. Antonova, B. Sizov, S. Simon: The Restoration of the Marble Tomb to Prince Shcherbatov at the Donskoy Monastery in Moscow, .- *Proc. of the 3rd Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, Göteborg (Schweden), Forschungsber. 13/93, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Zentrallabor, 1993, S. 125-129.
- 212) A.S. Merzagora: Intervento di restauro conservativo.- *Il restauro dei portali della basilica di San Nicola di Bari*, Pouchain S.r.l., Rom, 1986, 71 S.
- 213) G. Alessandrini, M Laurenzi Tabasso: The consolidation of marble in Italy: The state of the art.- *Proc. of the 6th Workshop EURO CARE-EUROMARBLE*, Suzdal (Rußland), Forschungsber. 16/96, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Zentrallabor, 1996, 1-20.

- 214)** R. Bougrain-Dubourg: La restauration du portail de l'église Saint-Trophime d'Arles.- *La conservation de la pierre monumentale en France* (Hrsg. J. Philippon, D. Jeanette, R.-A. Lefevre), Presses du CNRS, Paris, **1992**, 181-188.
- 215)** P.S. Jerome, N.R. Weiss, A.S. Gilbert, J.A. Scott: Ethyl silicate as a treatment for marble: conservation of St. John's Hall, Fordham University.- *APT bulletin* **1998**, 29(1), 19-26.
- 216)** U. Lindborg, M. Petersen: Evaluation of Conservation methods for Carrara Marble.- *Proc. of the 7th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Patras (Griechenland), ICE/HAT-FORTH, Hrsg P. Koutsoukos, Ch. Kostoyannis, **1997**, S. 47.
- 217)** Th.C. Roby: The Conservation of Funerary Monuments at the Protestant Cemetery (Cimitero Acattolico) in Rome: Initial Treatment of the Lady Temple Memorial.- *Preprints 11 triennial meeting ICOM-CC*, Edinburgh, Vol. II, 01.09.-06.09.1996, **1996**, S. 810-815.
- 218)** R. Mangio, H. Bergkvist: Colloidal Silica Sols in the Conservation of Limestone and Marble.- *Proc. of the 7th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Patras (Griechenland), ICE/HAT-FORTH, Hrsg P. Koutsoukos, Ch. Kostoyannis, **1997**, S. 60-65.
- 219)** B. Badan, R. Cavaletti, L. Marchesini: Intervento sulle sculture in marmo del fastigio centrale della basilica di S. Marco in Venezia.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 623-628.
- 220)** H. Materna: pers. Mitteilung, **2001**.
- 221)** K. Hempel, A Moncrieff: Summary of Work on Marble Conservation at the Victoria and Albert Museum Conservation Department up to August 1971.- *The Treatment of Stone, Proc. of the Intern. Meeting*, Bologna, 1.-3.10.1971, **1972**, S. 165-181.
- 222)** J.H. Larson: A museum approach to the techniques of stone conservation.- *4th Intern. Congr. on the Deterioration and Preservation of Stone Objects*, Louisville, Kentucky, 7.-9.7.1982, Hrsg. K.L. Gauri u. J.A. Gwinn, **1983**, S. 219-237.
- 223)** V. Antonelli: Il Restauro della Porta della Carta in Venezia.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 629-644.
- 224)** G.S. Wheeler, S.A. Fleming, S. Ebersole: Evaluation of some current treatments for marble.- *2nd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Geneva, 19.-21.11.1991, **1992**, S. 439-443.
- 225)** O. Nonfarmale: A method of consolidation and restoration for decayed sandstones.- *The Conservation of Stone I, Proc. Intern. Symp.*, 651-61, Centro per la Conservazione delle Sculture all'aperto Bologna, **1975**, S. 401-405.
- 226)** A. Tucci, R. Koestler, A.E. Charola, R. Rossi-Manaresi: The influence of acid rain and UV radiation on the ageing of acrylic and silicone resins.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.9.1985, **1985**, S.891-898.

- 227)** R. Rossi-Manaresi, G. Alessandrini, S. Fuzzi, R. Peruzzi: Assessment of the Effectiveness of some Preservatives for Marble and Limestones.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 357-376.
- 228)** U.Lindborg: Acoustic Measurements and Conservation of the Gustav Adolf Monument.- *Proc. of the 5rd Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Innsbruck (Österreich), Forschungsber. 15/95, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Zentrallabor, **1995**, 6 S.
- 229)** A.E. Charola, M. Laurenzi Tabasso, U. Santamaria (): The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin.- *Proc. of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 25.-27.9.1985, **1985**, S.739-747.
- 230)** H.G. Lorenz, H.W. Ibach: Marmorkonservierung durch die IBACH-Volltränkung: Qualitätskontrolle und Optimierung durch mikroskopische und petrophysikalische Untersuchungen.- *Z. dt. geol. Ges.* **1999**, 150, 387-396.
- 231)** P. Sinner: Conservation of Crystalline Marble with the Acrylic-Total-Impregnation Process.- *Science, Technology and Cultural Heritage, Proc. of. The European Symp.*, Bologna 13-16.06.1989, N.S. Baer, C. Sabbioni, A.I. Sors (Hrsg), **1989**, S. 700-703.
- 232)** R. Snethlage, H. Ettl: Ultrasonic measurements on in-situ consolidated marble reliefs at the Victory gate in Munich.- *Proc. of the 7th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Patras (Griechenland), ICE/HAT-FORTH, Hrsg P. Koutsoukos, Ch. Kostoyannis, **1997**, S. 66-73.
- 233)** K.B. Cash, S.F. Shipley: Repair of marble columns and beams by epoxy pressure injection.- Standards for preservation and rehabilitation, *ASTM Special Technical Publ*, **1996**, 1258, 216-234.
- 234)** N. Tennent: pers. Mitteilung, **1998**.
- 235)** D. Kwiatkowski: Epoxy Resin for Mending and Reconstruction of White Marble.- *Proc. of the 10th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Stockholm (Schweden), National Heritage Board, Hrsg. U.Lindborg, **2000**, S. 23-27.
- 236)** E. Zuber: *Der Alte Nördliche Friedhof*.- Angerer-Verlag, München, **1983**, S. 36-37.
- 237)** M. Schmid: *Kunstgeschichte des 19. Jahrhunderts*, Verlag A. Seemann, Leipzig, **1906**, S. 308-309.
- 238)** W. Köhler: Ultrasonic Investigations on four marble tombs in the Old Northern and old Southern cemetery in Munich.- *Proc. of the 3rd Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Göteborg (Schweden), Forschungsber. 13/93, Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Zentrallabor, **1993**, S. 95-107.
- 239)** S. Romano: The Porta della Carta: History and Critical Analysis.- *The Restoration of the The Porta della Carta*, Venice in Peril Fund, Venice 12.5.-31.7.1979, **1980**, S. 15-27.
- 240)** L. Lazzarini, V. Fassina: Studio scientifico sullo stato di conservazione delle pietre e dei marmi della Porta della Carta di Venezia.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 645-660.

- 241) V. Antonelli: Restorations of the Porta della Carta since 1797.- *The Restoration of the The Porta della Carta*, Venice in Peril Fund, Venice 12.5.-31.7.1979, **1980**, S. 29-36.
- 242) K. und G. Hempel: A Technical Report on the Condition of the Porta della Carta and its Restoration by the Venice in Peril Fund.- *The Restoration of the The Porta della Carta*, Venice in Peril Fund, Venice 12.5.-31.7.1979, **1980**, S. 37-73..
- 243) A. Alckens: *Die Denkmäler und Denksteine der Stadt München*, München, **1936**, S. 6-7.
- 244) W. Neagle, C.H. Rochester: Infrared Study of the Adsorption of Water and Ammonia on Calcium Carbonate.- *J. Chem. Soc. Faraday Trans. (I)* **1990**, 86(1), 181-83.
- 245) I.I. Battalova, A.A. Likerova, R.B. Ibraeva: The Adsorption of Surfactants on Natural Calcite.- *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR., Ser. Khim. Nauk* **1975**, 1, 66-70.
- 246) K.L. Wolf, R. Kurtz: Über Sedimentation, Thixotropie und Verwandtes I. und II.- *Farbe & Lack* **1954**, 60, 483-490, 528-530.
- 247) *Römpf Lexikon Chemie* – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag **1999**.
- 248) Y. Zimmels, I.J. Lin, J.P. Friend: The Relation between Stepwise Bulk Association and Interfacial Phenomena for some Aqueous Surfactant Solutions.- *Colloid Polym. Sci.* **1975**, 253, 404-421.
- 249) W.v. Rybinski, M.J. Schwuger: Surfactant Mixtures as Collectors in Flotation.- *Coll. Surf.* **1987**, 26, 291-304.
- 250) D.W. Thompson, P.G. Pownall: Surface Electrical Properties of Calcite.- *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 131, 74-82.
- 251) N.I. Ivanova, I.L. Volchkova, E.D. Shushkin: Effect of Adsorption of Sulfonol upon Microhardness of Ionic Polycrystals.- unveröffentlicht, **1989**.
- 252) K. H. Rao, B.-M. Antti, E. Forssberg: Mechanisms of Oleate Interaction on Salt-type Minerals Part I. Adsorption and Electrokinetic Studies of Calcite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate.- *Colloids and Surfaces* **1988/1989**, 34, 227-239.
- 253) R. Mangio: *The Influence of Various Air Pollutants on the Sulfation of Calcareous Building Materials*.- Thesis, Department of Inorganic Chemistry, Göteborg **1991**, 55 S.
- 254) P.A. Baedeker et al.: *Effects of Acidic Deposition on Carbonate Stone*.- NAPAP, Report 19, Section 3, Washington D.C., **1990**, 414 S.
- 255) E.N. Caner, N.J. Seeley: Dissolution and Precipitation of Limestone.- *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venice, 24.-27.10.1979, **1979**, S. 107-129.
- 256) L.N. Plummer, T.M.L. Wigley, D.L. Parkhurst: The Kinetics of Calcite Dissolution in CO₂-Water Systems at 5 to 60°C and 0.0 to 1.0 Atm. CO₂.- *Amer. J. Sci.* **1978**, 278, 179-216.

- 257) F. Guidobaldi, A.M. Mecchi: Corrosion of Marble by Rain, The Influence of Surface Roughness, Rain Intensity and Additional Washing.- *Proc. of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne*, 25.-27.09.1985, **1985**, S. 467-474.
- 258) R.A. Berner, J.W. Morse: Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate in Sea Water IV. Theory of Calcite Dissolution.- *Amer. J. Sci.* **1974**, 274, 108-134,.
- 259) H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagard: Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions. Rate Constants, Effective Surface Area, and the Hydrolysis of Feldspar.- *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, 51, 2311-2318.
- 260) J. Schott et al.: Dissolution Kinetics of Strained Calcite.- *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, 53, 373-382.
- 261) R.G. Compton, K.L. Pritchard: Kinetics of the Langmuiran Adsorption of Cu (II) ions at the Calcite-Water Interface.- *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, I, 86, 137-144.
- 262) J. Traube: Über das Stalagmometer. 1. Eine neue Methode zur Bestimmung des Fuselöls in spirituellen Flüssigkeiten.- *Chem. Ber.* **1887**, 20, 2644-2655.
- 263) F. Horn – Praktikum Konservierungswissenschaft II, **2000**.
- 264) H. Sonntag: *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*.- VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1977**, S.73.
- 265) F.A. Miller, C.H. Wilkins: IR Spectra of Inorganic Ions.- *Anal. Chem.* **1952**, 24, 1253-1294.
- 266) M.G. Orkoula, D.G. Kanellopoulou, C.G. Kontoyannis, P.G. Koutsoukos: Influence of Surfactants on Marble Dissolution.- *Proc. of the 10th Workshop EUROCARE-EUROMARBLE*, Stockholm (Schweden), National Heritage Board, Hrsg. U.Lindborg, **2000**, S. 76-83.
- 267) J. Riederer: Steinkonservierung in Bayern - *Jahrb. Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege*, München **1973**, 28, S. 264-283,
- 268) H. Weber: Verfestigen und Sanieren von Sand- und Natursteinen, speziell mit Kieselsäureesterprodukten.- *Gebäudereinigerhandwerk* **1974**, 3, 4-16.
- 269) H. Weber: *Steinkonservierung*.-, expert Verlag, Grafenau, **1980**, 172 S.
- 270) M. Roth: Steinfestiger auf Kieselsäureesterbasis - Wirkungsweise, Anwendung und Prüfung der Eindringtiefe.- *Bautenschutz und Bausanierung* **1979**, 2/1, 12-15.
- 271) C. Jaton, A. Bouineau, R.Coignard: Essais de traitements de pierres.- *4th Intern. Congr. on the Deterioration and Preservation of Stone Objects*, July 7-9, **1982**, Louisville, Kentucky, S. 205-217.
- 272) R. Snethlage: Steinkonservierung 1979-1983.- *Arbeitshefte des Bayer. Landesamtes f. Denkmalpflege*, 22, München, **1984**, 203 S.

- 273** M. Tabasso: Materials for Stone Conservation.- *Proc. of the Intern. RILEM/UNESCO Congress on the Conservation of Stone and Other Materials*, 29.06.-01.07.1993, Paris, M.-J. Thiel (Hrsg.), **1993**, S. 54-58.
- 274** A.E. Charola, G.S. Wheeler, G.G. Freund: The Influence of Humidity in the Polymerization of Methyl Trimethoxysilane.- in *IIC Preprints of the Contributions to the Paris Congress*, 2-8 September 1984, Adhesives and Consolidants, IIC London, **1984**, S. 177-181.
- 275** G.S. Wheeler et al.: Toward a Better Understanding of B72 Acrylic Resin/ Methyltrimethoxysilane Stone Consolidants.- in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 185, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), **1991**, p. 209-226.
- 276** C. Danehey, G.S. Wheeler, S.H. SU: The Influence of Quartz and Calcite on the Polymerization of Methyltrimethoxysilane.- in *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992, **1992**, S. 1043-1052.
- 277** L. Sattler: Untersuchungen zu Wirkung und Dauerhaftigkeit von Sandsteinfestigungen mit Kieselsäureester", *Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München*, **1992**, 156 S..
- 278** G.S. Wheeler: The Use of GC-MS in the Study of of Alkoxysilane Stone Consolidants" in *Proceedings of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland, 12-14 September 1988, **1988**, S. 607-613.
- 279** M. Yamane, S. Inoue, A. Yasumori: Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Silicon Methoxide, *J. Non-Cryst. Sol.* **1984**, 63, 13-21.
- 280** K.D. Keefer: The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 32, Elseviers Sci. Publ. Co., **1984**, S. 15-24.
- 281** C. J. Brinker, W.D. Drotning, G.W. Scherer: A Comparison between the Densification Kinetics of Colloidal and Polymeric Silica Gels, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 32, Elseviers Sci. Publ. Co., **1984**, S. 15-24.
- 282** L. Klein, C. Nelson, K.L. Higgins: Micro-Raman Spectroscopy of Fresh and Aged Silica Gel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 32, Elseviers Sci. Publ. Co., **1984**, S. 293-299.
- 283** R. Rossi-Manaresi: Scientific and Technical Research.- Jacopo della Quercia e la Facciata de San Petronio, *Centro per la Conservazione delle Sculture all'Aperto*, Bologna, **1981**, S. 225-277.
- 284** S. Simon, H.-P. Boehm, R. Snethlage: A Surface-Chemical Approach to Marble Conservation.- *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992, **1992**, S. 851-860.
- 285** A. Bertoluzza et al.: Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving toward Glass, *J. Non-Cryst. Sol.* **1982**, 48, 117-128.
- 286)** B. Wrackmeyer: unveröffentl. Untersuchungsbericht, **1994**.

- 287) R. Boehm: persönl. Mitteilung, **1994**.
- 288) C.A. Grissom, A. Boulton, M.F. Mecklenburg: Evaluation over time of an ethyl silicate consolidant applied to ancient lime plaster.- *Studies in Conservation* **1999**, 44(2), 113-120
- 289) R. Wille: Bedeutung von Begriffsverbänden - *Beiträge zur Begriffsanalyse*, B. Ganter; R. Wille; K.E. Wolff (Hrsg.):, Mannheim, Wien, Zürich, **1987**, S. 161-211.
- 290) H.-G. Bartel; C. Winkler: Anwendung der formalen Begriffsanalyse auf archäometrisches Datenmaterial.- *Jahrestagung AK Archaeometrie GDCh*, 06.-08.01.1991, Berlin, **1991**, 3 S.
- 291) H. Wagner: Begriff.- in: *Handbuch philosophischer Grundbegriffe*, Kösel, München, **1973**, S. 191-209.
- 292) R. K. Iler: *The Chemistry of Silica*.- John Wiley & Sons, New York, **1979**, S. 628-645.
- 293) L.J. Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*.- Chapman and Hall, London, **1975**, S. 374 - 384.
- 294) T. Takamura, H. Yoshida, K. Inazuka : Infrared Characteristic Bands of Highly Dispersed Silica.- *Kolloid-Zeitschrift u. Zeitschrift für Polymere* **1963**, 195(1), 12-16.
- 295) Hummel/Scholl: *Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse*.- Band 2, Teil b/1, Carl Hanser Verlag, München, **1984**, S. 322-326.
- 296) V. C. Farmer: The Infrared Spectra of Minerals.- *Mineralogical Soc., Monograph 4*, London, **1974**, S. 369.
- 297) M. Hino, T. Sato: Infrared Absorption Spectra of Silica Gel - H_2^{16}O , D_2^{16}O , and H_2^{18}O Systems.- *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, 44, 33-37.
- 298) G. De, D. Kundu, B.Karmakar,D. Gangulli: FT-IR studies of gel to glass conversion in TEOS-fumed silica derived gels.- *J. Non-Cryst. Sol.* **1993**, 155, 253-258.
- 299) H. Baranska, A. Labudzińska, J. Terpiński: *Laser Raman Spectrometry: Analytical Applications*.- PWN - Polish Scientific Publishers, Warszawa, **1987**, S. 138-139.